

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.



ATTORNEY DOCKET NO. Q61635
PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Shun-ichi ISHIKAWA, et al.

Appln. No.: 09/725,934

Group Art Unit: 2622

Confirmation No.: 2881

Examiner: NOT YET ASSIGNED

Filed: November 30, 2000

RECEIVED

MAY 10 2001

Technology Center 2600

For: METHOD OF READING AN IMAGE, METHOD OF FORMING A COLOR IMAGE, DEVICE
FOR FORMING A COLOR IMAGE, SILVER HALIDE COLOR PHOTOSENSITIVE
MATERIAL, AND A DEVICE FOR PROCESSING A PHOTOSENSITIVE MATERIAL

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith are nine (9) certified copies of the priority documents on which claims to
priority were made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge
receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

Darryl Mexic
Registration No. 23,063

SUGHRUE, MION, ZINN,
MACPEAK & SEAS, PLLC
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20037-3213
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

Enclosures: JAPAN 11-340647
JAPAN 11-341067
JAPAN 11-341068
JAPAN 11-341069
JAPAN 11-341070
JAPAN 11-341071
JAPAN 11-341072
JAPAN 11-367431

Date: May 4, 2001



本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

RECEIVED

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年11月30日

MAY 10 2001

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第340647号

Technology Center 2600

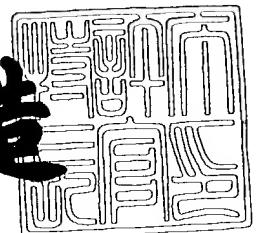
出 願 人
Applicant (s):

富士写真フイルム株式会社

2001年 1月26日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3001958

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-99700

【提出日】 平成11年11月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 7/407

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 石川 俊一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 松本 和彦

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像読み取り方法およびカラー画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透光性の支持体上に青感光性、緑感光性、及び赤感光性の感光性ハロゲン化銀乳剤を含有する少なくとも 3 種の写真感光性層を有するカラー写真感光材料を露光し、露光後のカラー写真感光材料を 50℃ 以上の処理温度で銀画像が生じるように処理した後、実質的に銀画像を読み取る画像読み取り方法。

【請求項 2】 画像濃度の 60% 以上が現像銀に由来する請求項 1 に記載の画像読み取り方法。

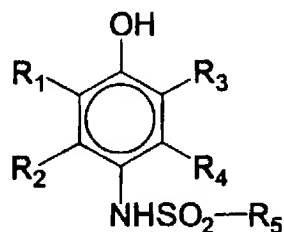
【請求項 3】 前記カラー写真感光材料が現像主薬を内蔵する請求項 1 または 2 に記載の画像読み取り方法。

【請求項 4】 前記現像主薬を内蔵するカラー写真感光材料と、支持体上に塩基および塩基プレカーサの少なくとも一方を含有する処理層を含む処理材料とを、前記カラー写真感光材料を露光後、前記カラー写真感光材料と前記処理材料の全塗布膜の最大膨潤に要する水の 1/10 から 1 倍に相当する水を前記カラー写真感光材料と前記処理材料との間に存在させた状態で貼り合わせて加熱することにより現像する請求項 3 に記載の画像読み取り方法。

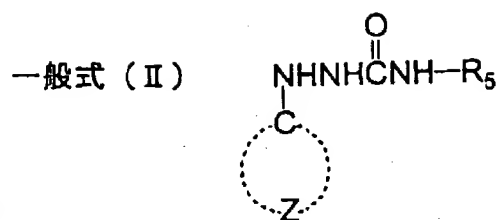
【請求項 5】 下記一般式 I、一般式 II、一般式 III、または一般式 IV で表される現像主薬を用いて銀画像が生じるように処理する請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の画像読み取り方法。

【化 1】

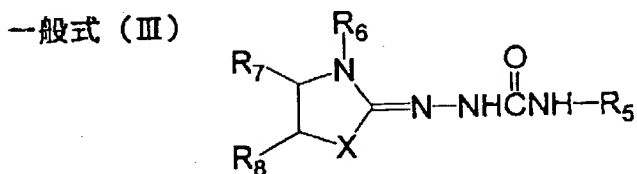
一般式 (I)



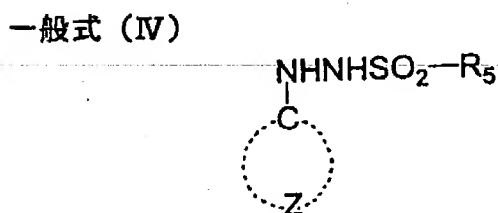
【化 2】



【化 3】



【化 4】



式中、R1 ~ R4 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルキルカルボンアミド基、アリールカルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、カルバモイル基、アルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基またはアシルオキシ基を表し、R5 はアルキル基、アリール基または複素環基を表す。Zは（複素）芳香環を形成する原子群を表し、Zがベンゼン環である場合、その置換基のハメット定数（σ）の合計値は1以上である。R6 はアルキル基を表す。Xは酸素原子、硫黄原子、セレン原子またはアルキル置換もしくはアリール置換の3級窒素原子を表す。R7、R8 は水素原子または置換基を表し、R7、R8 が互いに結合して2重結合または環を形成してもよい。さらに、一般式 I ~ IVの各々には分子に油溶性を付与するため、炭素数8以上の

バラスト基を少なくとも1つ含む。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項に記載の画像読み取り方法により読み取った銀画像情報に基づいて、カラー画像を形成するカラー画像形成方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、画像読み取り方法およびカラー画像形成方法に関し、詳しくは、実質的に銀画像を読み取る画像読み取り方法と、読み取った銀画像情報に基づいてデジタル処理によりカラー画像を形成するカラー画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ハロゲン化銀を利用した写真感光材料は近年ますます発展し、現在では簡易に高画質のカラー画像を入手することが可能となっている。たとえば通常カラー写真と呼ばれる方式ではカラーネガフィルムを用いて撮影を行い、現像後のカラーネガフィルムに記録された画像情報を光学的にカラー印画紙に焼き付けることでカラープリントを得る。近年ではこのプロセスは高度に発達し、大量のカラープリントを高効率で生産する大規模な集中拠点であるカラーラボあるいは店舗に設置された小型、簡易のプリンタプロセッサである所謂ミニラボの普及により誰でもがカラー写真を手軽に楽しめるようになっている。

【0003】

現在普及しているカラー写真の原理は、減色法による色再現を採用している。一般的なカラーネガでは透過支持体上に青、緑、そして赤色領域に感光性を付与した感光素子であるハロゲン化銀乳剤を用いた感光性層を設け、それらの感光性層中には各々が補色となる色相であるイエロー、マゼンタそしてシアンの色素を形成する所謂カラーカップラーを組合せて含有させてある。撮影により像様の露光を施されたカラーネガフィルムは芳香族第一級アミン現像主薬を含有するカラー現像液中で現像される。この時、感光したハロゲン化銀粒子は現像主薬によって現像すなわち還元されて金属銀が生成し、同時に生成する現像主薬の酸化体と上

記のカラーカプラーとのカップリング反応によって各色素が形成される。現像によって生じた金属銀（現像銀）と、未反応のハロゲン化銀とをそれぞれ漂白および定着処理によって取り除くことで色素画像を得る。同様な感光波長領域と発色色相の組合せを有する感光性層を反射支持体上に塗設したカラー感光材料であるカラー印画紙に現像処理後のカラーネガフィルムを通して光学的な露光を与え、これも同様の発色現像と漂白、定着処理とを施すことでオリジナルの光景を再現した、色素画像よりなるカラープリントを得ることができる。

【 0 0 0 4 】

これらのシステムは現在広く普及しているが、その簡易性を高める要求はますます強くなりつつある。例えば、特開平 6 - 2 6 6 0 6 6 号公報、特開平 6 - 2 9 5 0 3 5 号公報には、色素画像を形成することなく、青、赤、および緑の各色部分への像様露光を表す画像情報をハロゲン化銀カラー写真要素、即ち銀画像から抽出する画像形成の方法が記載されている。この方法によれば、カラー発色素材を用いることなく感光材料を設計することができる。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、市販のカラー写真感光材料にこの方法を適用してカラー画像を形成しても、感度が低くノイズが多い画像しか得ることができなかった。このような問題は現像により得られる銀画像の画質に起因して発生したと考えられる。即ち、従来と同様に現像を行ったのでは読み取りに適した銀画像を形成することができず、この銀画像に基づいて形成されたカラー画像もノイズが多く、低感度になったと考えられる。

【 0 0 0 6 】

従って、本発明の目的は、露光後のカラー写真感光材料を現像して得られた銀画像を読み取り、銀画像情報からカラー画像を形成するカラー画像形成する際に、読み取りに適した銀画像を形成して銀画像を読み取り、高感度カラー画像を得ることができる画像読み取り方法およびカラー画像形成方法を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、請求項1に記載の画像読み取り方法は、透光性の支持体上に青感光性、緑感光性、及び赤感光性の感光性ハロゲン化銀乳剤を含有する少なくとも3種の写真感光性層を有するカラー写真感光材料を露光し、露光後のカラー写真感光材料を50℃以上の処理温度で銀画像が生じるように処理した後、実質的に銀画像を読み取ることを特徴とする。

【0008】

請求項2に記載の画像読み取り方法は、請求項1の発明において、画像濃度の60%以上が現像銀に由来することを特徴とする。

【0009】

請求項3に記載の画像読み取り方法は、請求項1または2の発明において、前記カラー写真感光材料が現像主薬を内蔵することを特徴とする。

【0010】

請求項4に記載の画像読み取り方法は、請求項3の発明において、前記現像主薬を内蔵するカラー写真感光材料と、支持体上に塩基および塩基プレカーサの少なくとも一方を含有する処理層を含む処理材料とを、前記カラー写真感光材料を露光後、前記カラー写真感光材料と前記処理材料の全塗布膜の最大膨潤に要する水の1/10から1倍に相当する水を前記カラー写真感光材料と前記処理材料との間に存在させた状態で貼り合わせて加熱することにより現像することを特徴とする。

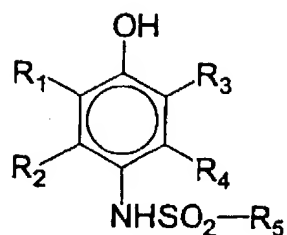
【0011】

請求項5に記載の画像読み取り方法は、請求項1～4のいずれか1項の発明において、下記一般式I、一般式II、一般式III、または一般式IVで表される現像主薬を用いて銀画像が生じるように処理することを特徴とする。

【0012】

【化 5】

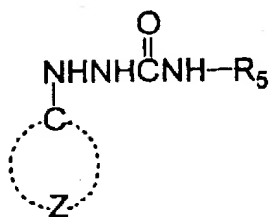
一般式 (I)



【0 0 1 3】

【化 6】

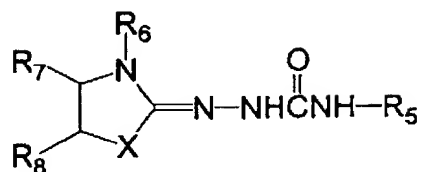
一般式 (II)



【0 0 1 4】

【化 7】

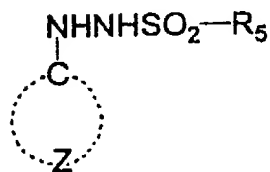
一般式 (III)



【0 0 1 5】

【化 8】

一般式 (IV)



【0 0 1 6】

式中、R1 ~ R4 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルキルカルボンアミド基、アリールカルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ

基、アリールチオ基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、カルバモイル基、アルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基またはアシルオキシ基を表し、R5 はアルキル基、アリール基または複素環基を表す。Z は（複素）芳香環を形成する原子群を表し、Z がベンゼン環である場合、その置換基のハメット定数 (σ) の合計値は 1 以上である。R6 はアルキル基を表す。X は酸素原子、硫黄原子、セレン原子またはアルキル置換もしくはアリール置換の 3 級窒素原子を表す。R7、R8 は水素原子または置換基を表し、R7、R8 が互いに結合して 2 重結合または環を形成してもよい。さらに、一般式 I ~ IV の各々には分子に油溶性を付与するため、炭素数 8 以上のバラスト基を少なくとも 1 つ含む。

【0017】

請求項 6 に記載のカラー画像形成方法は、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の画像読み取り方法により読み取った銀画像情報に基づいて、カラー画像を形成することを特徴とする。

【0018】

前記処理温度が 60℃ 以上であることが好ましく、また、画像の読み取りは、前記カラー写真感光材料の乳剤面側及び支持体面側から反射された光、および前記カラー写真感光材料を透過した光により各写真感光性層の銀画像を読み取ることにより行うのが好ましい。また、前記銀画像の発生度合いに応じて、同一銀画像を複数回読み取ることが好ましい。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の画像読み取り方法およびカラー画像形成方法の実施の形態について詳細に説明する。

【0020】

本発明の画像読み取り方法は、露光後のカラー写真感光材料を現像して銀画像を形成し、現像中または現像後の銀画像をスキャナにより読み取るものであり、

本発明のカラー画像形成方法は、読み取った銀画像情報をデジタル化し、画像データを画像処理して、ファイル出力やプリント出力するものである。

【 0 0 2 1 】

本発明の方法に使用する感光材料は、支持体上に、青色光に感光する青感光性層（B層）、緑色光に感光する緑感光性層（G層）、及び赤色光に感光する赤感光性層（R層）の少なくとも3種の感光層を有しており、これらの層は一般には支持体側から赤感光性層、緑感光性層、青感光性層の順に配列されている。ただし、目的に応じ、これとは別の配列をとっても良い。例えば特開平7-152129号の162欄に記載されているような配列でも良い。また、各感光層は、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層に分けられていても良い。

【 0 0 2 2 】

本発明では現像後の銀画像を読み取るので、感光材料の各感光層には、少なくとも感光性ハロゲン化銀粒子とバインダーとが含まれていればよいが、カップラーを含有する感光材料も本発明の方法に使用することができる。また、現像主薬は内蔵されていることが好ましいが、外部から添加することもできる。以下、各構成成分について説明する。

【 0 0 2 3 】

感光材料に含有されるハロゲン化銀粒子は、感光性ハロゲン化銀乳剤の形態で感光層に添加される。ハロゲン化銀は、沃臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、塩臭化銀、沃塩化銀、塩化銀のいずれでもよい。これらの組成は、感光性ハロゲン化銀に付与すべき特性に応じて選択される。すなわち、高感度の撮影用感光材料に常用されているように、臭化銀含有率の高い沃臭化銀、塩沃臭化銀を好ましく用いることができる。沃化銀の含有量は20%以下であることが好ましい。また、速い現像特性を利用したり、感光材料中でゼラチン中に分散した状態でのヘイズの低さを利用したりする目的で、塩化銀含有率の高い所謂高塩化銀乳剤も好ましく用いることができる。高塩化銀乳剤を用いる場合のハロゲン組成は、60%以上が塩化銀よりなることが好ましく、80%以上がさらに好ましく、90%以上が塩化銀よりなることがもっとも好ましい。

【 0 0 2 4 】

様々な形状のハロゲン化銀粒子を用いることができるが、これらの粒子の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。粒子サイズの単分散性を評価するには、統計的に得られた粒子サイズの標準偏差を平均粒子サイズで除した、所謂変動係数を用いて判断することができる。ハロゲン化銀乳剤は、上記の変動係数で 4 0 % 以下であることが好ましい。さらに、3 0 % 以下であることが好ましく、2 0 % 以下であることが最も好ましい。

【 0 0 2 5 】

ハロゲン化銀乳剤は、粒子厚みが 0.2μ 以下で粒子投影径を粒子厚みで除した所謂アスペクト比が 2 から 8 0 である平板状粒子が全投影面積の 5 0 % を占められるような粒子よりなることが好ましい。上記アスペクト比は 5 以上であることが好ましく、8 以上であることがさらに好ましく、1 2 以上が最も好ましい。粒子と同体積の球の直径で表した粒子サイズが約 0.5μ 以下の、比較的粒子サイズの小さい粒子を用いる場合には、アスペクト比をさらに粒子厚みで除した平板度で 2 5 以上の粒子が好ましい。

これらの高アスペクト比平板の使用技術および特性については、米国特許第 4 4 3 3 0 4 8 号、同第 4 4 3 4 2 2 6 号、同第 4 4 3 9 5 2 0 号等に関示されている。さらに、粒子厚みが $0.07 \mu m$ よりも薄い超高アスペクト比平板粒子の技術が米国特許第 5 4 9 4 7 8 9 号、同第 5 5 0 3 9 7 0 号、同第 5 5 0 3 9 7 1 号、同第 5 5 3 6 6 3 2 号、欧州特許第 0 6 9 9 9 4 5 号、同第 0 6 9 9 9 5 0 号、同第 0 6 9 9 9 4 8 号、同第 0 6 9 9 9 4 4 号、同第 0 7 0 1 1 6 5 号および同第 0 6 9 9 9 4 6 号等に関示されている。

また、平板状の高塩化銀乳剤粒子の技術は例えば、米国特許第 4 3 9 9 2 1 5 号、同第 4 4 0 0 4 6 3 号あるいは同第 5 2 1 7 8 5 8 号特許明細書に (1 1 1) 面を主平面として有する平板状の高塩化銀粒子よりなる写真乳剤が開示されている。一方、米国特許第 5 2 9 2 6 3 2 号あるいは同第 5 3 1 0 6 3 5 号特許明細書には (1 0 0) 面を主平面として有する平板状の高塩化銀粒子よりなる写真乳剤が開示されている。これらの種々の平板状乳剤粒子を好ましく用いることができる。

【0026】

粒子厚みの薄い高アスペクト比平板状粒子を調製するには、核形成時のバインダー濃度、温度、pH、過剰ハロゲンイオン種、同イオン濃度、さらには反応液の供給速度などを制御することが重要である。形成された平板核の成長を、厚み方向ではなく、平板の周縁方向に選択的に行わせるには、粒子成長のための反応液の添加速度を制御すると同時に、粒子形成時から成長過程におけるバインダーとして最適なものを選択していくことも重要である。このためには、メチオニン含有量の低いゼラチンや、アミノ基をフタル酸や、トリメリット酸、あるいはピロメリット酸などで修飾したゼラチンが有利である。

【0027】

また、用いるハロゲン化銀粒子が平板状の形状の場合、粒子厚みの分布も変動係数が小さいことが好ましい。このときにも変動係数で40%以下であることが好ましい。さらに、30%以下であることが好ましく、20%以下であることが最も好ましい。

ハロゲン化銀粒子は、上記のような形状を工夫する以外に、粒子中に様々な構造を有するように調製される。常用されるのは、粒子をハロゲン組成の異なる複数の層状に構成する方法である。

撮影材料用に常用される沃臭化銀粒子では、沃度含有量の異なる層を設けることが好ましい。現像性を制御する目的で沃度含有率の高い層を核に、沃度含有率の低い殻で覆う所謂内部高沃度型コアシェル粒子や、これとは逆に、沃度含有率の高い殻で覆った、外部高沃度型のコアシェル粒子等を用いることができる。沃度含有率の低い核を高沃度含有率の第一殻で覆い、この上に低沃度含有率の第二殻を沈積させることで高感度を付与する技術も知られている。このタイプのハロゲン化銀粒子では、高沃度相の上に沈積させた殻（平板状粒子では粒子外縁のフリンジ部に相当する）には結晶不整に基づく転位線が形成され、高感度を得るのに寄与する。高沃度相の沈積には、沃化カリウムのような水溶性沃化物溶液を単独あるいは硝酸銀等の水溶性銀塩溶液と同時に添加する方法、沃化銀微粒子を系内に導入する方法、沃化アセトアミド類のようにアルカリや求核剤との反応で沃化物イオンを放出する化合物を添加する方法などを好ましく用いることができる。

また、高塩化銀粒子の場合にも、ハロゲン組成の異なる相を粒子中に形成することが好ましい。平板状の粒子を形成する途中でそのハロゲン組成を変えることで同心円状に複数層を積層することができる。例えば粒子の中心に臭化銀含有率の高いコア（核）を配置し、その周囲に臭化銀含有率の低いシェル（殻）を形成することができる。また、これとは逆に塩化銀含有率の高いコアの周囲に臭化銀含有率の高いシェルを形成することもできる。さらに、コアを取り巻くシェルを複数とすることもできる。これにより、臭化銀含有率の多いあるいは少ない領域をドーナツ状に形成することもできる。高塩化銀粒子では微量の沃度を含有させることでハロゲン化銀結晶の物性を大きく変えることができるので、上記のコアやシェル中に任意の濃度の沃度を含有させることが好ましく行われる。平板状粒子の外周部に高臭化銀含有層や沃化銀含有層を配置させたり、中間シェルに高臭化銀含有層や沃化銀含有層を配置させることが好ましい。高臭化銀含有層あるいは高沃度層の上に沈積させたシェル（平板状粒子では粒子外縁のフリンジ部に相当する）には結晶不整に基づく転位線が形成され、高感度を得るのに寄与する。また、上記のような種々の宿主粒子表面に、エピタキシャル突起部を沈積させて用いることができる。

また、ハロゲン化銀粒子中には、多価金属イオンをドーピングすることが好ましい。多価金属イオンは、粒子形成中にハロゲン化物や硝酸塩などの形で導入することもできるが、多価金属イオンを中心金属とする金属錯体（ハロゲノ錯体、アンミン錯体、シアノ錯体、ニトロシル錯体等）の形で導入することが好ましい。これらの金属錯体のうちでも、感光過程において過渡的な浅い電子トラップを提供する金属錯体を含有することが好ましい。

感光過程において過渡的な電子トラップとして働く金属錯体は、第一、第二あるいは第三遷移系列に属する金属イオンにシアノ化物イオン等の分光化学系列上 d 軌道を大きく分裂させることのできる配位子が配位した錯体である。これらの錯体の配位形式は、6 個の配位子が八面体型に配位した 6 配位錯体で、そのうちシアニリガンドの数が 4 個以上であることが好ましい。これらの金属イオンの 6 個の配位子が全てシアニリガンドでない場合には、残りの配位子はフッ化物、塩化物あるいは臭化物イオン等のハライドイオン、SCN、NCS、H₂O 等の無機

配位子、さらにはピリジン、ビピリジン、フェナントロリン、イミダゾール、ピラゾール等の有機配位子から選んで用いることができる。また、ピリジン、ビピリジン、フェナントロリン、イミダゾール、ピラゾール等の有機配位子が半数以上の配位サイトを占める錯体も好ましく用いることができる。好ましい中心遷移金属としては、鉄、コバルト、ルテニウム、レニウム、オスミウム、イリジウムを挙げることができる。

乳剤には、上述の感光過程において過渡的な浅い電子トラップを提供する金属錯体の他に、感光過程において深い電子トラップを提供する金属錯体を併用することが好ましい。これらの感光過程において深い電子トラップを提供する金属錯体の例としては、ハライドイオンあるいはチオシアン酸イオンを配位子とするルテニウム、ロジウム、パラジウムあるいはイリジウム、ニトロシル配位子を1個以上有するルテニウム、シアン化物イオン配位子を有するクロム等を挙げることができる。

【0028】

ハロゲン化銀粒子には、既に述べた金属錯体以外に硫黄、セレン、テルルのような所謂カルコゲン元素の2価のアニオンをドーピングすることも好ましく行われる。これらのドーパントもまた、高感度を得たり、露光条件依存性を改良するのに有効である。

【0029】

ハロゲン化銀粒子の調製法については、公知の方法、すなわち、グラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテ社刊 (P. Glafkides, *Chimie et Physique Photographique*, Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊 (G. F. Duffin, *Photographic Emulsion Chemistry*, Focal Press, 1966)、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊 (V. L. Zelikman et al., *Making and Coating of Photographic Emulsion*, Focal Press, 1964) 等に記載の方法を基本に行うことができる。すなわち、酸性法、中性法、アンモニア法等の種

々の pH 領域で調製することができる。また、反応液である水溶性銀塩と水溶性ハロゲン塩溶液の供給方法として、片側混合法や同時混合法等を単独あるいは組み合わせて用いることができる。さらに、反応中の pAg を目標値に保つように反応液の添加を制御するコントロールダブルジェット法を用いることも好ましい。また、反応中の pH 値を一定に保つ方法も用いられる。粒子形成に際しては、系の温度、pH あるいは pAg 値を変えてハロゲン化銀の溶解度を制御する方法を用いることもできるが、チオエーテルやチオ尿素類、ロダン塩等を溶剤として用いることもできる。これらの例は、特公昭 47-11386 号、特開昭 53-144319 号明細書等に記載されている。

【0030】

ハロゲン化銀粒子の調製は、通常、ゼラチンのような水溶性バインダーを溶解した溶液中に硝酸銀などの水溶性銀塩溶液と、ハロゲン化アルカリ等の水溶性ハロゲン塩溶液とを制御された条件で供給することで行われる。ハロゲン化銀粒子が形成された後、過剰の水溶性塩類を除去することが好ましい。この工程は脱塩あるいは水洗工程と呼ばれ、種々の手段が用いられる。例えば、ハロゲン化銀粒子を含むゼラチン溶液をゲル化させ、ひも状に裁断し、冷水で水溶性塩を洗い流すヌーデル水洗法や、多価アニオンよりなる無機塩類（例えば硫酸ナトリウム）、アニオン性界面活性剤、アニオン性ポリマー（例えばポリスチレンスルホン酸ナトリウム）、あるいはゼラチン誘導體（例えば脂肪族アシル化ゼラチン、芳香族アシル化ゼラチン、芳香族カルバモイル化ゼラチンなど）などを添加してゼラチンを凝集させて過剰塩類を除去する沈降法を用いても良い。沈降法を用いた場合には過剰塩類の除去が迅速に行われ好ましい。また、ハロゲン化銀乳剤の粒子形成中や粒子形成後に反応液を限外濾過膜中を通過させることで水溶性塩類を除去する方法も好ましい。

【0031】

通常、化学増感を施したハロゲン化銀乳剤が好適に用いられる。化学増感は、調製されたハロゲン化銀粒子に高感度を付与し、露光条件安定性や保存安定性を付与するのに寄与する。化学増感には一般的に知られている増感法を単独にあるいは種々組み合わせて用いることができる。化学増感法として、硫黄、セレンあ

るいはテルル化合物を用いるカルコゲン増感法が好ましく用いられる。これらの増感剤としては、ハロゲン化銀乳剤に添加された際に、上記のカルコゲン元素を放出して銀カルコゲナイドを形成する化合物が用いられる。さらに、これらを併用することも、高感度を得、カブリを低く押さえる上で好ましい。

【 0 0 3 2 】

また、金、白金、イリジウム等を用いる貴金属増感法も好ましい。特に、塩化金酸を単独に、あるいは金のリガンドとなるチオシアン酸イオン等と併用して用いる金増感法は、高感度を得られる。金増感とカルコゲン増感を併用すると、さらに高感度を得ることができる。また、粒子形成中に適度な還元性を有する化合物を用いて、還元性の銀核を導入することで高感度を得る、所謂還元増感法も好ましく用いられる。芳香環を有するアルキニルアミン化合物を化学増感時に添加して行う還元増感法も好ましい。

【 0 0 3 3 】

化学増感を行う際に、ハロゲン化銀粒子に吸着性を有する種々の化合物を用いて、その反応性を制御することも好ましく行われる。特に、カルコゲン増感や金増感に先立って、含窒素複素環化合物やメルカプト化合物、シアニンやメロシアニン類の増感色素類を添加する方法が特に好ましい。化学増感を施す際の反応条件は目的に応じて異なるが、温度は 3 0 ° C ~ 9 5 ° C、好ましくは 4 0 ° C ~ 7 5 ° C、p H は 5 . 0 ~ 1 1 . 0、好ましくは 5 . 5 ~ 8 . 5、p A g は 6 . 0 ~ 1 0 . 5、好ましくは 6 . 5 ~ 9 . 8 である。化学増感技術については、特開平 3 - 1 1 0 5 5 5 号、特願平 4 - 7 5 7 9 8 号、特開昭 6 2 - 2 5 3 1 5 9 号、特開平 5 - 4 5 8 3 3 号、特開昭 6 2 - 4 0 4 4 6 号明細書等に記載されている。

【 0 0 3 4 】

感光性ハロゲン化銀乳剤には、所望の光波長域に感度を付与する所謂分光増感を施すことが好ましい。特に、カラー写真感光材料では、オリジナルに忠実な色再現を行うため、青、緑、赤に感光性を有する感光性層が組み込まれている。これらの感光性は、ハロゲン化銀を分光増感することで付与される。分光増感は、ハロゲン化銀粒子に吸着して、それ自身の吸収波長域に感度を持たせる、所謂分光増感色素が用いられる。

【0035】

これらの色素の例としては、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラー色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素あるいはヘミオキソノール色素等を挙げることができる。これらの例は、米国特許第4617257号、特開昭59-180550号、同64-13546号、特開平5-45828号、同5-45834号明細書等に記載されている。

【0036】

分光増感色素は、単独で用いられる他に、複数種の色素を併用して用いられる。これは、分光感度の波長分布の調節や、強色増感の目的で行われる。強色増感作用を呈する色素の組合せでは、単独で達成できる感度の和を大きく超える感度を得ることができる。また、それ自身では分光増感作用を持たない色素、あるいは可視光を実質的に吸収しない化合物であって、強色増感作用を呈する化合物を併用することも好ましい。ジアミノスチルベン化合物類などを強色増感剤の例として挙げることができる。これらの例としては、米国特許第3615641号、特開昭63-23145号明細書等に記載されている。

【0037】

これらの分光増感色素や強色増感剤のハロゲン化銀乳剤への添加は、乳剤調製のいかなる時期でも良い。化学増感の終了した乳剤に塗布液調製時に添加する、化学増感終了時に添加する、化学増感途中に添加する、化学増感に先立って添加する、粒子形成終了後脱塩前に添加する、粒子形成中に添加する、あるいは粒子形成に先立って添加するなどの種々の方法を単独あるいは組み合わせて用いることができる。化学増感よりも前の工程で添加するのが、高感度を得るのに好ましい。分光増感色素や強色増感剤の添加量は、粒子の形状や粒子サイズあるいは付与したい写真特性によって多岐にわたるが、概ねハロゲン化銀1モル当たり 10^{-8} ～ 10^{-1} モル、好ましくは 10^{-5} ～ 10^{-2} モルの範囲である。これらの化合物は、メタノールやフッ素アルコール等の有機溶媒に溶解した状態で、あるいは界面活性剤やゼラチンと共に水中に分散した状態で添加することができる。

【0038】

ハロゲン化銀乳剤には、カブリを防止したり、保存時の安定性を高める目的で種々の安定剤を添加することが好ましい。好ましい安定剤としては、アザインデン類、トリアゾール類、テトラゾール類、プリン類等の含窒素複素環化合物類、メルカプトテトラゾール類、メルカプトトリアゾール類、メルカプトイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類等のメルカプト化合物類等を挙げることができる。これらの化合物の詳細は、ジェームズ著「写真過程の理論」、マクミラン社刊 (T. H. James, The Theory of the Photographic Process, Macmillan, 1977) 第396頁～399頁およびその引用文献に記載されている。

【0039】

これらのカブリ防止剤あるいは安定剤のハロゲン化銀乳剤への添加は、乳剤調製のいかなる時期でも良い。化学増感の終了した乳剤に塗布液調製時に添加する、化学増感終了時に添加する、化学増感途中に添加する、化学増感に先立って添加する、粒子形成終了後脱塩前に添加する、粒子形成中に添加する、あるいは粒子形成に先立って添加するなどの種々の方法を単独あるいは組み合わせて用いることができる。これらのカブリ防止剤あるいは安定剤の添加量はハロゲン化銀乳剤のハロゲン組成や目的に応じて多岐にわたるが、概ねハロゲン化銀1モル当たり 10^{-6} ～ 10^{-1} モル、好ましくは 10^{-5} ～ 10^{-2} モルの範囲である。

【0040】

以上述べてきたような本発明の感光材料に使用される写真用添加剤は、リサーチ・ディスクロージャー誌（以下RDと略記）No17643（1978年12月）、同No18716（1979年11月）および同No307105（1989年11月）に記載されており、その該当箇所を下記にまとめる。

添加剤の種類	RD17643	RD18716	RD307105
化学増感剤	23頁	648頁右欄	866頁
感度上昇剤		648頁右欄	
分光増感剤	23～24頁	648頁右欄	866～868頁
強色増感剤		～649頁右欄	
増白剤	24頁	648頁右欄	868頁

カブリ防止剤	2 4 ~ 2 6 頁	6 4 9 頁右欄	8 6 8 ~ 8 7 0 頁
安定剤			
光吸収剤	2 5 ~ 2 6 頁	6 4 9 頁右欄	8 7 3 頁
フィルター染料		~ 6 5 0 頁左欄	
紫外線吸収剤			
色素画像安定剤	2 5 頁	6 5 0 頁左欄	8 7 2 頁
硬膜剤	2 6 頁	6 5 1 頁左欄	8 7 4 ~ 8 7 5 頁
バインダー	2 6 頁	6 5 1 頁左欄	8 7 3 ~ 8 7 4 頁
可塑剤、潤滑剤	2 7 頁	6 5 0 頁右欄	8 7 6 頁
塗布助剤	2 6 ~ 2 7 頁	6 5 0 頁右欄	8 7 5 ~ 8 7 6 頁
界面活性剤			
スタチック防止剤	2 7 頁	6 5 0 頁右欄	8 7 6 ~ 8 7 7 頁
マット剤			8 7 8 ~ 8 7 9 頁

酸化剤として感光性ハロゲン化銀と共に有機金属塩を併用することもできる。このような有機金属塩の中で、有機銀塩が特に好ましく用いられる。上記の有機銀塩酸化剤を形成するのに使用し得る有機化合物としては、米国特許第4, 5 0 0, 6 2 6 号第5 2 ~ 5 3 欄等に記載のベンゾトリアゾール類、脂肪酸その他の化合物がある。また米国特許第4, 7 7 5, 6 1 3 号記載のアセチレン銀も有用である。有機銀塩は2 種以上を併用してもよい。以上の有機銀塩は、感光性ハロゲン化銀1 モルあたり0. 0 1 ~ 1 0 モル、好ましくは0. 0 1 ~ 1 モルを併用することができる。感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の塗布量合計は銀換算で0. 0 5 ~ 1 0 g / m²、好ましくは0. 1 ~ 4 g / m²が適当である。

【0 0 4 1】

感光材料の構成層のバインダーには親水性のものが好ましく用いられる。その例としては前記のリサーチ・ディスクロージャーおよび特開昭6 4 - 1 3, 5 4 6 号の(71)頁~(75)頁に記載されたものが挙げられる。具体的には、透明か半透明の親水性バインダーが好ましく、例えばゼラチン、ゼラチン誘導体等の蛋白質またはセルロース誘導体、澱粉、アラビアゴム、デキストラン、プルラン等の多糖類のような天然化合物とポリビニールアルコール、ポリビニルピロリドン、ア

クリルアミド重合体等の合成高分子化合物が挙げられる。また、米国特許第4, 960, 681号、特開昭62-245, 260号等に記載の高吸水性ポリマー、すなわち $-COOM$ または $-SO_3M$ (M は水素原子またはアルカリ金属)を有するビニルモノマーの単独重合体またはこのビニルモノマー同士もしくは他のビニルモノマーとの共重合体(例えばメタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、住友化学(株)製のスミカゲルL-5H)も使用される。これらのバインダーは2種以上組み合わせて用いることもできる。特にゼラチンと他の上記バインダーとを組み合わせて用いることが好ましい。また、ゼラチンは、種々の目的に応じて石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、カルシウムなどの含有量を減らしたいいわゆる脱灰ゼラチンから選択すれば良く、複数種のゼラチンを組み合わせて用いる事も好ましい。バインダーの塗布量は 1 m^2 あたり20g以下が好ましく、特に10g以下にするのが適当である。

【0042】

現像主薬は、感光性ハロゲン化銀粒子を還元して銀画像を生じさせるものであればよく、白黒現像主薬で充分であるが、銀現像によって生成した酸化体がカブラー等と反応して色素を生成する発色現像主薬を用いることもできる。現像主薬としては、熱安定性に優れる点で、一般式I、II、IIIあるいはIVで表される化合物を用いることが好ましい。これらの中でも特に一般式IあるいはIIの化合物が好ましく用いられる。以下にこれらの現像主薬について詳細に説明する。

【0043】

一般式Iで表される化合物はスルホンアミドフェノールと総称される化合物であり、当該分野では公知の化合物である。置換基 $R_1 \sim R_5$ の少なくとも1つに炭素数8以上のバラスト基を有するものが好ましい。

【0044】

式中、 $R_1 \sim R_4$ は水素原子、ハロゲン原子(例えばクロル基、ブロム基)、アルキル基(例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基)、アリール基(例えばフェニル基、トリル基、キシリル基)、アルキルカルボンアミド基(例えばアセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ブチロイルアミノ基)、アリールカルボンアミド基(例えばベンゾイルアミノ基)、ア

ルキルスルホンアミド基（例えばメタンスルホニルアミノ基、エタンスルホニルアミノ基）、アリールスルホンアミド基（例えばベンゼンスルホニルアミノ基、トルエンスルホニルアミノ基）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ基）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ基、エチルチオ基、ブチルチオ基）、アリールチオ基（例えばフェニルチオ基、トリルチオ基）、アルキルカルバモイル基（例えばメチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、ジブチルカルバモイル基、ピペリジルカルバモイル基、モルホリルカルバモイル基）、アリールカルバモイル基（例えばフェニルカルバモイル基、メチルフェニルカルバモイル基、エチルフェニルカルバモイル基、ベンジルフェニルカルバモイル基）、カルバモイル基、アルキルスルファモイル基（例えばメチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、エチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、ジブチルスルファモイル基、ピペリジルスルファモイル基、モルホリルスルファモイル基）、アリールスルファモイル基（例えばフェニルスルファモイル基、メチルフェニルスルファモイル基、エチルフェニルスルファモイル基、ベンジルフェニルスルファモイル基）、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基（例えばメタンスルホニル基、エタンスルホニル基）、アリールスルホニル基（例えばフェニルスルホニル基、4-クロロフェニルスルホニル基、p-トルエンスルホニル基）、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基）、アリールオキシカルボニル基（例えばフェノキシカルボニル基）、アルキルカルボニル基（例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチロイル基）、アリールカルボニル基（例えばベンゾイル基、アルキルベンゾイル基）、またはアシルオキシ基（例えばアセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチロイルオキシ基）を表す。R1～R4の中で、R2およびR4は好ましくは水素原子である。また、R1～R4のハメット定数 σ_p 値の合計は、0以上となることが好ましい。R5はアルキル基（例えばメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ラウリル基、セチル基、ステアリル基）、アリール基（例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、4-メトキシフェニル基、ドデシルフェニル基、クロロフェニル基、トリク

ロロフェニル基、ニトロクロロフェニル基、トリイソプロピルフェニル基、4-ドデシルオキシフェニル基、3, 5-ジ(メトキシカルボニル)基)、または複素環基(例えばピリジル基)を表す。

【0045】

一般式IIで表される化合物はカルバモイルヒドラジンと総称される化合物である。両者とも、当該分野では公知の化合物である。R5又は環の置換基に炭素数8以上のバラスト基を有するものが好ましい。

【0046】

式中、Zは芳香環を形成する原子群を表す。Zによって形成される芳香環は、本化合物に銀現像活性を付与するため、十分に電子吸引的であることが必要である。このため、含窒素芳香環を形成するか、或いはベンゼン環に電子吸引性基を導入したような芳香環が好ましく使用される。このような芳香環としては、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、キノリン環、キノキサリン環等が好ましい。ベンゼン環の場合、その置換基としては、アルキルスルホニル基(例えばメタンスルホニル基、エタンスルホニル基)、ハロゲン原子(例えばクロル基、ブロム基)、アルキルカルバモイル基(例えばメチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、ジブチルカルバモイル基、ピペリジンカルバモイル基、モルホリノカルバモイル基)、アリールカルバモイル基(例えばフェニルカルバモイル基、メチルフェニルカルバモイル基、エチルフェニルカルバモイル基、ベンジルフェニルカルバモイル基)、カルバモイル基、アルキルスルファモイル基(例えばメチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、エチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、ジブチルスルファモイル基、ピペリジルスルファモイル基、モリホリルスルファモイル基)、アリールスルファモイル基(例えばフェニルスルファモイル基、メチルフェニルスルファモイル基、エチルフェニルスルファモイル基、ベンジルフェニルスルファモイル基)、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基(例えばメタンスルホニル基、エタンスルホニル基)、アリールスルホニル基(例えばフェニルスルホニル基、4-クロロフェニルスルホニル基、p-トルエンスルホニル基)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、エ

トキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基)、アルキルカルボニル基(例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチロイル基)、またはアリールカルボニル基(例えばベンゾイル基、アルキルベンゾイル基)等が挙げられるが、上記置換基のハメット定数の値の合計は、1以上となることが好ましい。

【0047】

一般式IIIで表される化合物はカルバモイルヒドラジンと総称される化合物である。一般式IVで表される化合物はスルホニルヒドラジンと総称される化合物である。両者とも、当該分野では公知の化合物である。R5～R8の少なくとも1つに炭素数8以上のバラスト基を有するものが好ましい。

【0048】

式中、R6はアルキル基(例えばメチル基、エチル基)を表す。Xは酸素原子、硫黄原子、セレン原子、またはアルキル置換もしくはアリール置換の3級窒素原子を表すが、アルキル置換の3級窒素原子が好ましい。R7、R8は水素原子、または置換基(上記Zのベンゼン環の置換基として挙げたものをその例として挙げることができる)を表し、R7、R8が互いに結合して2重結合または環を形成してもよい。なお、一般式I～IVの化合物の中でも、特に生保存性の観点から本発明ではI、IIの化合物が好ましい。

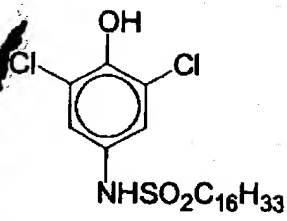
【0049】

上記においてR1～R8の各基は可能な置換基を有しているものを含み、置換基としては上記Zのベンゼン環の置換基として列挙したものが挙げられる。以下に、一般式I～IVで表される化合物の具体例を示すが、もちろんこれらに限定されるものではない。

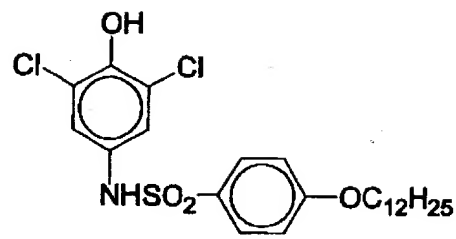
【0050】

【化 9】

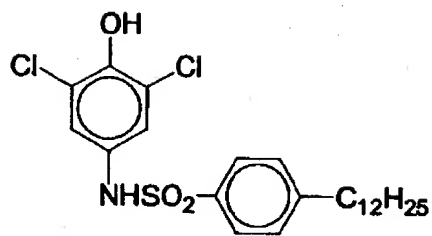
D - 1



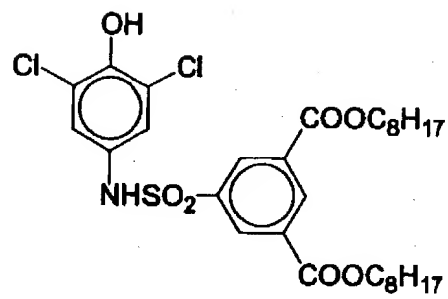
D - 2



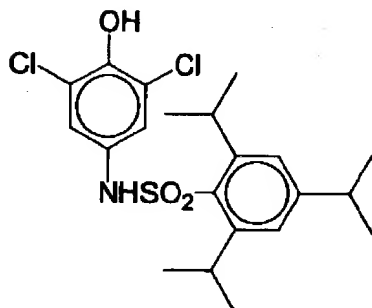
D - 3



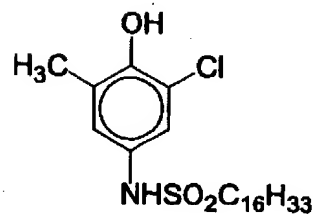
D - 4



D - 5



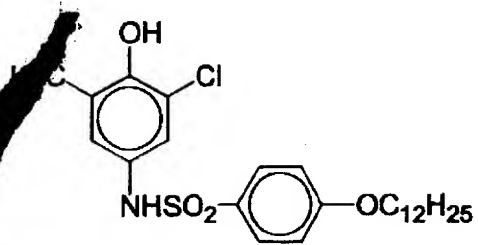
D - 6



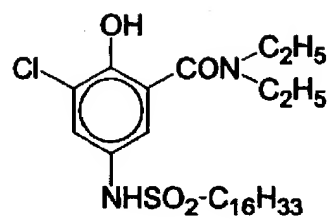
【 0 0 5 1 】

【化 1 0】

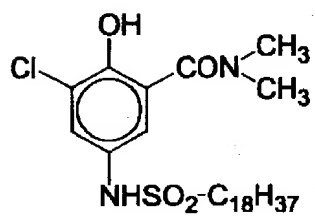
D - 7



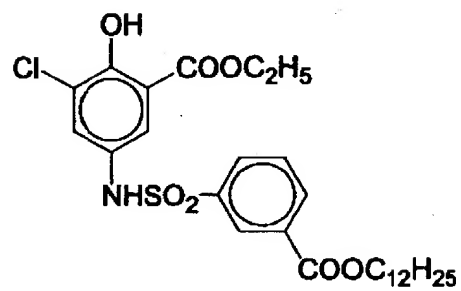
D - 8



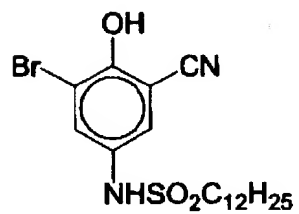
D - 9



D - 1 0



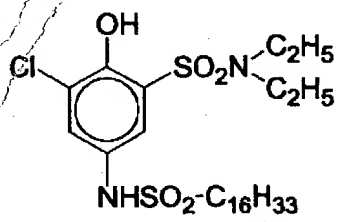
D - 1 1



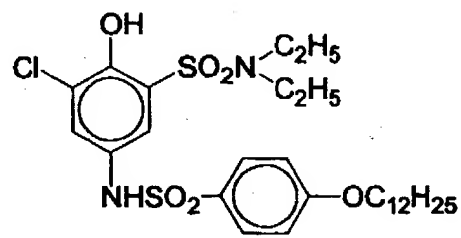
【 0 0 5 2】

【化 1 1】

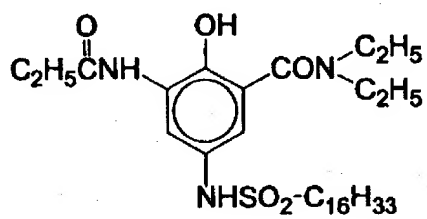
D-12



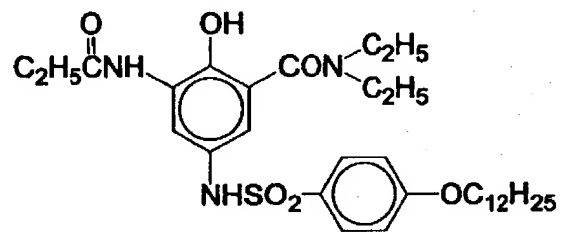
D-13



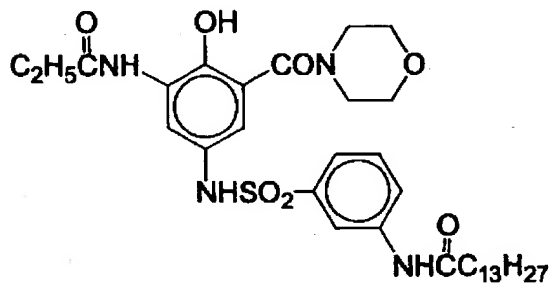
D-14



D-15



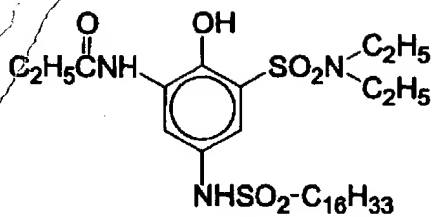
D-16



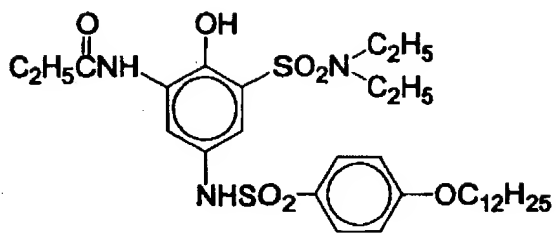
【0 0 5 3】

【化 12】

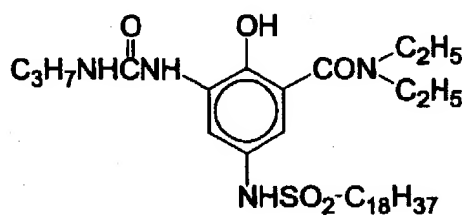
D-17



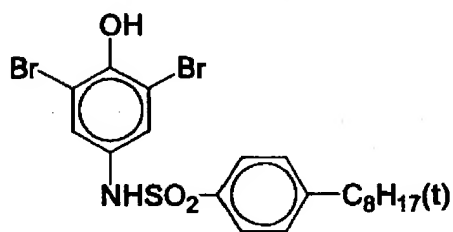
D-18



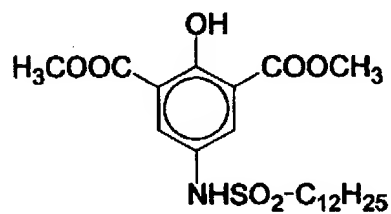
D-19



D-20



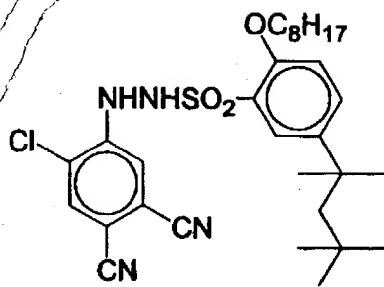
D-21



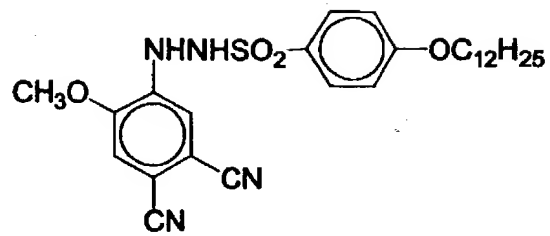
【0054】

【化 13】

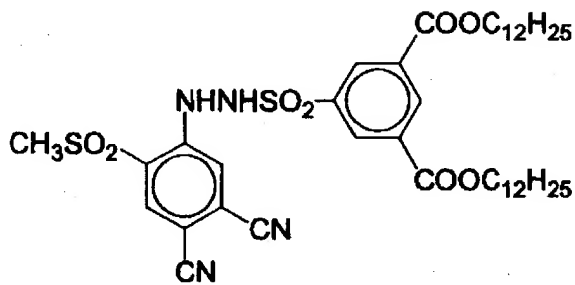
D-22



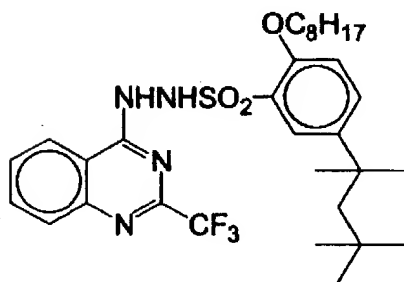
D-23



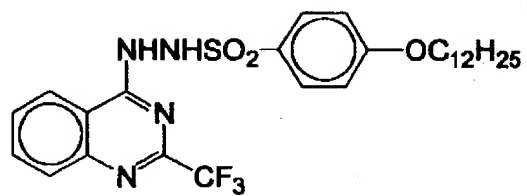
D-24



D-25



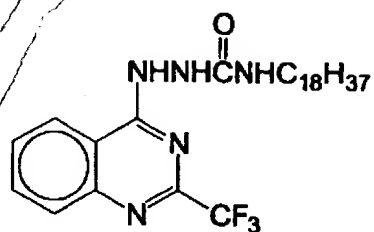
D-26



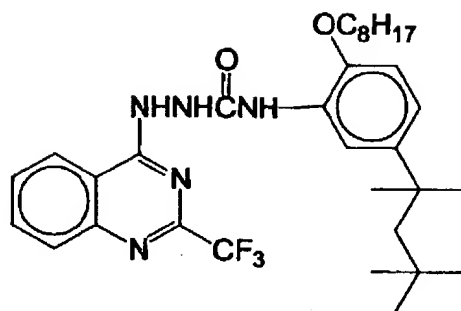
【0055】

【化 14】

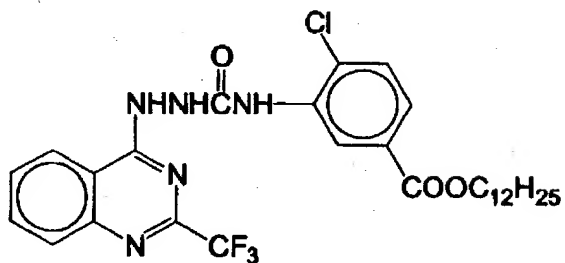
D-27



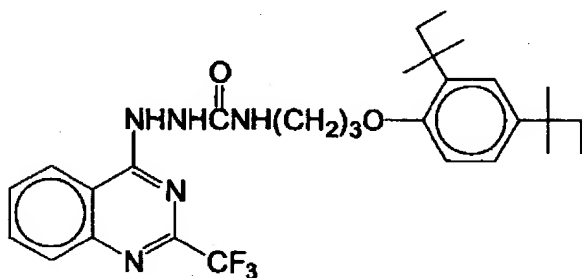
D-28



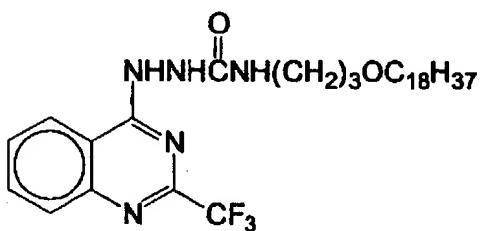
D-29



D-30



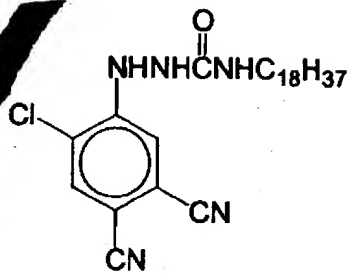
D-31



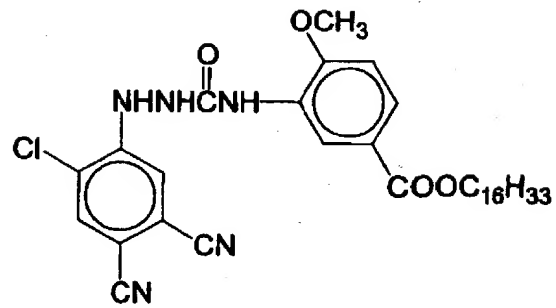
【0056】

【化 1 5】

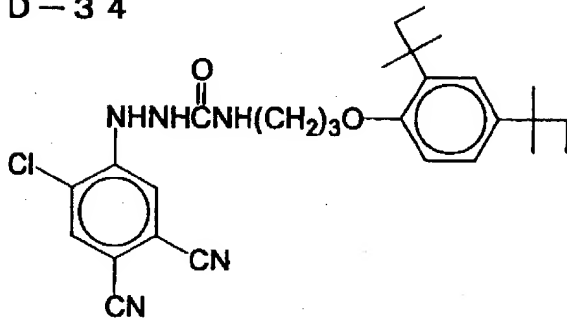
D-3 2



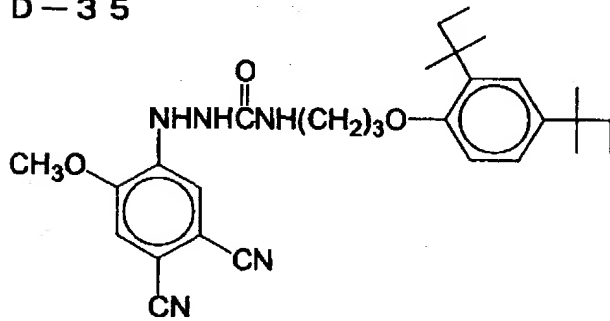
D-3 3



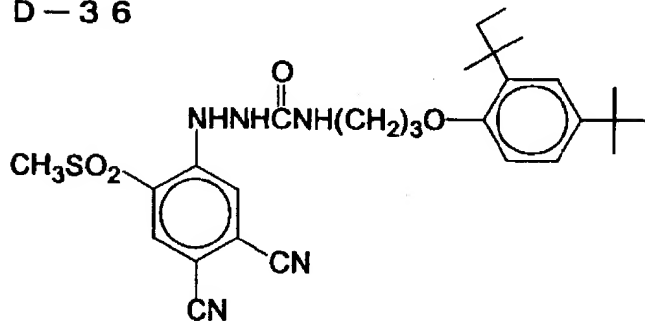
D-3 4



D-3 5



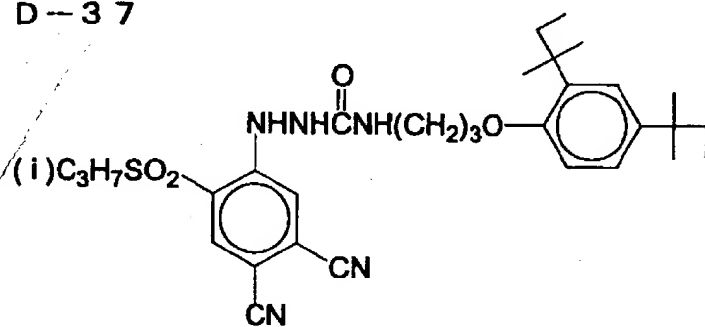
D-3 6



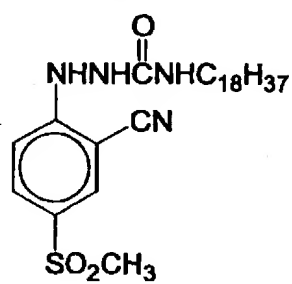
【0 0 5 7】

【化 16】

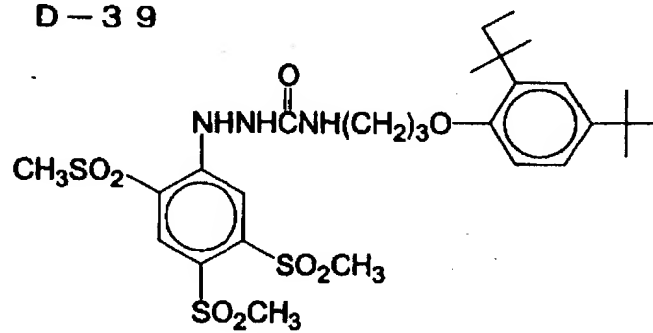
D-37



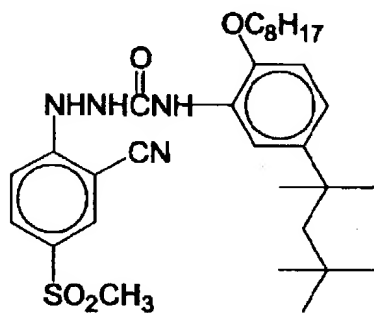
D-38



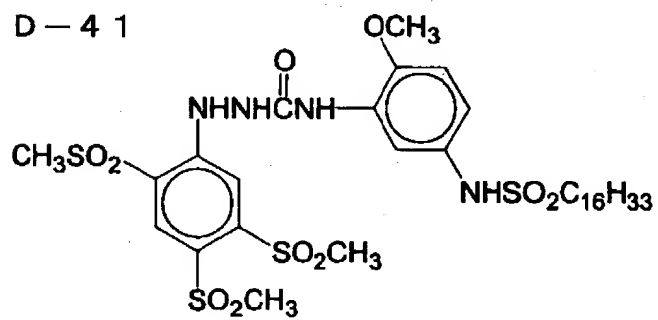
D-39



D-40



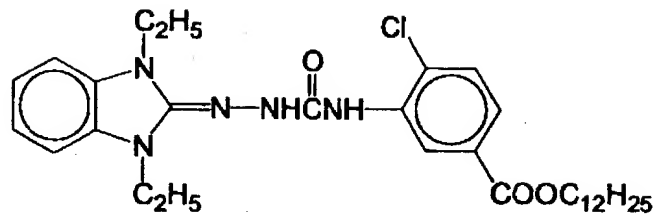
D-41



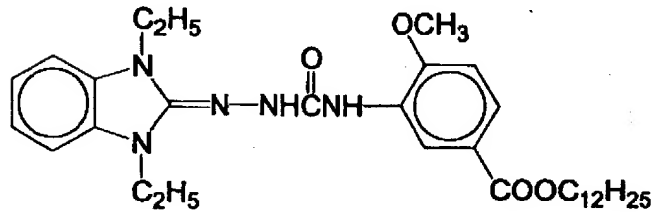
【0058】

【化 17】

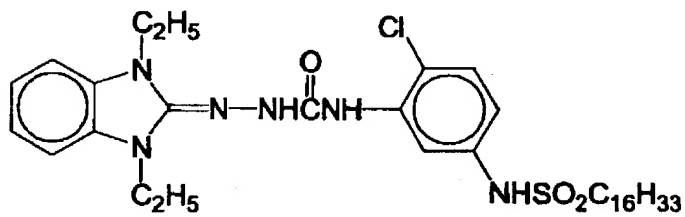
D-42



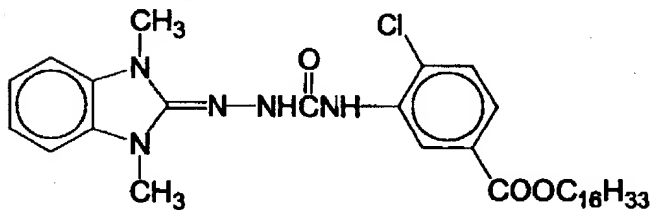
D-43



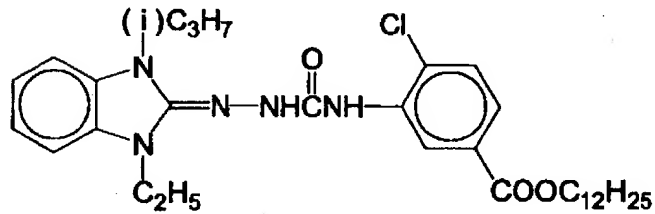
D-44



D-45



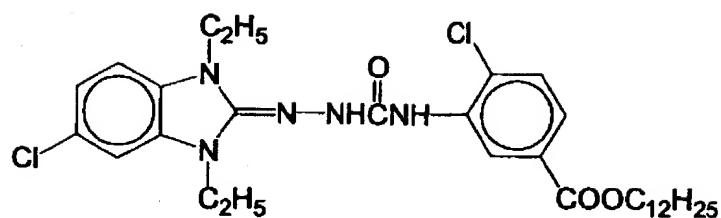
D-46



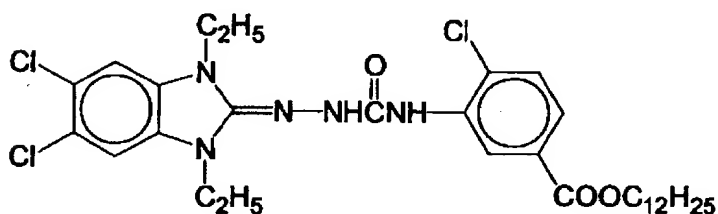
【0059】

【化 18】

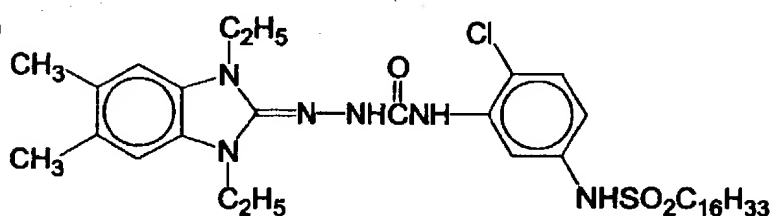
D-47



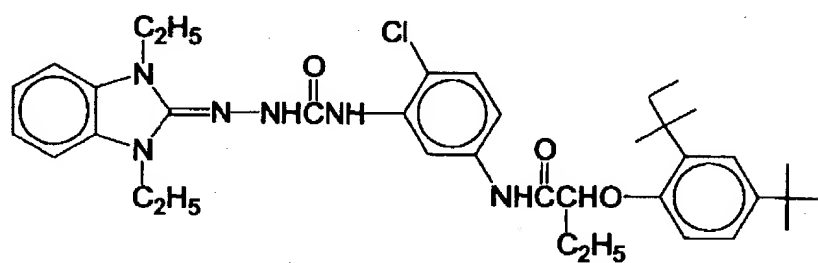
D-48



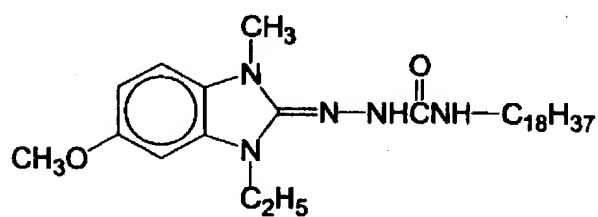
D-49



D-50

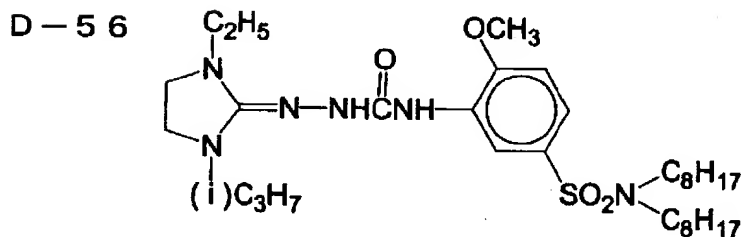
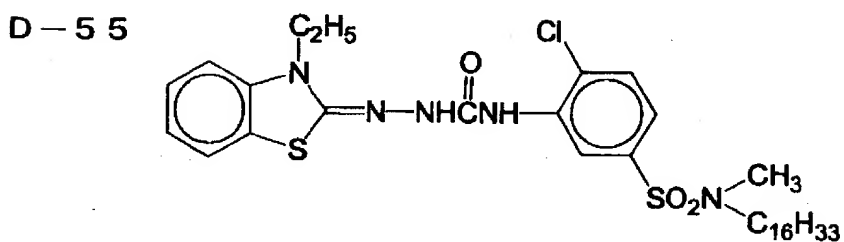
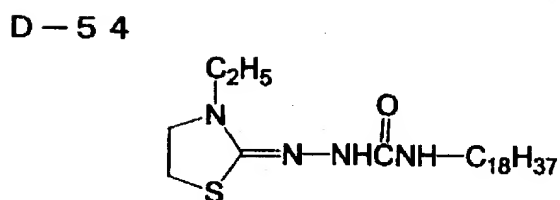
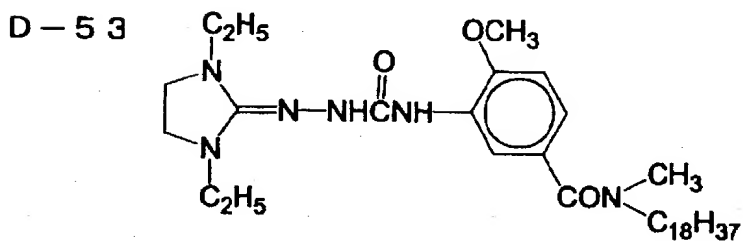
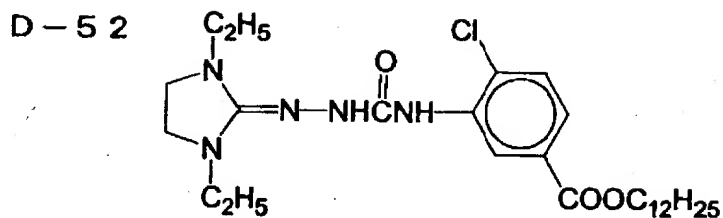


D-51



【0060】

【化 1 9】



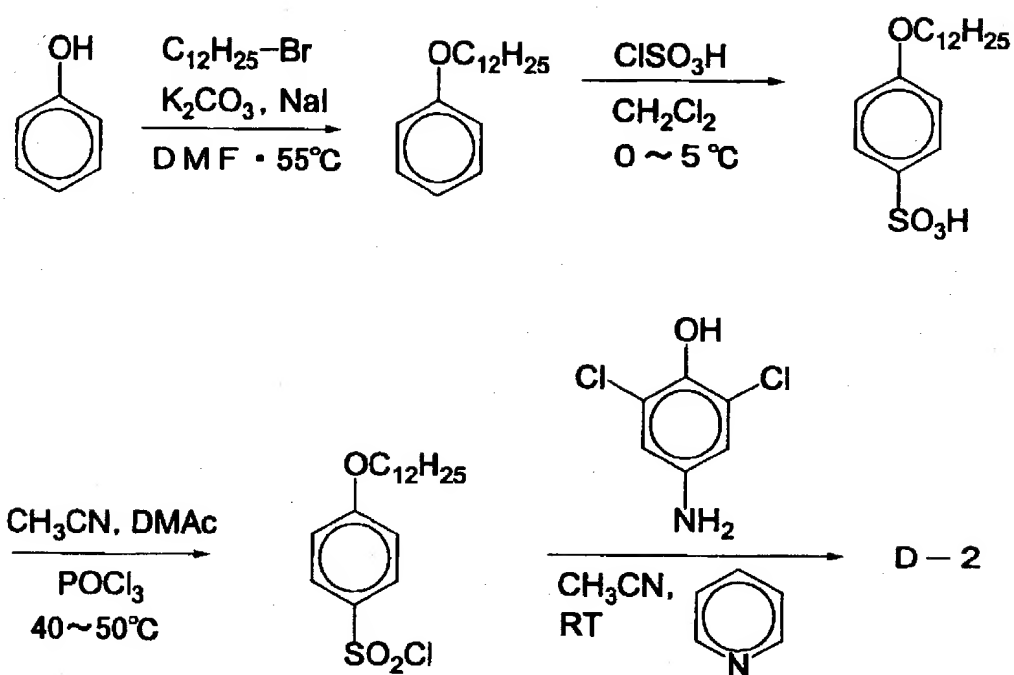
【0 0 6 1】

上記の化合物は、一般的に公知の方法で合成することが可能である。以下に簡単な合成ルートを列挙する。

【0 0 6 2】

【化 2 0】

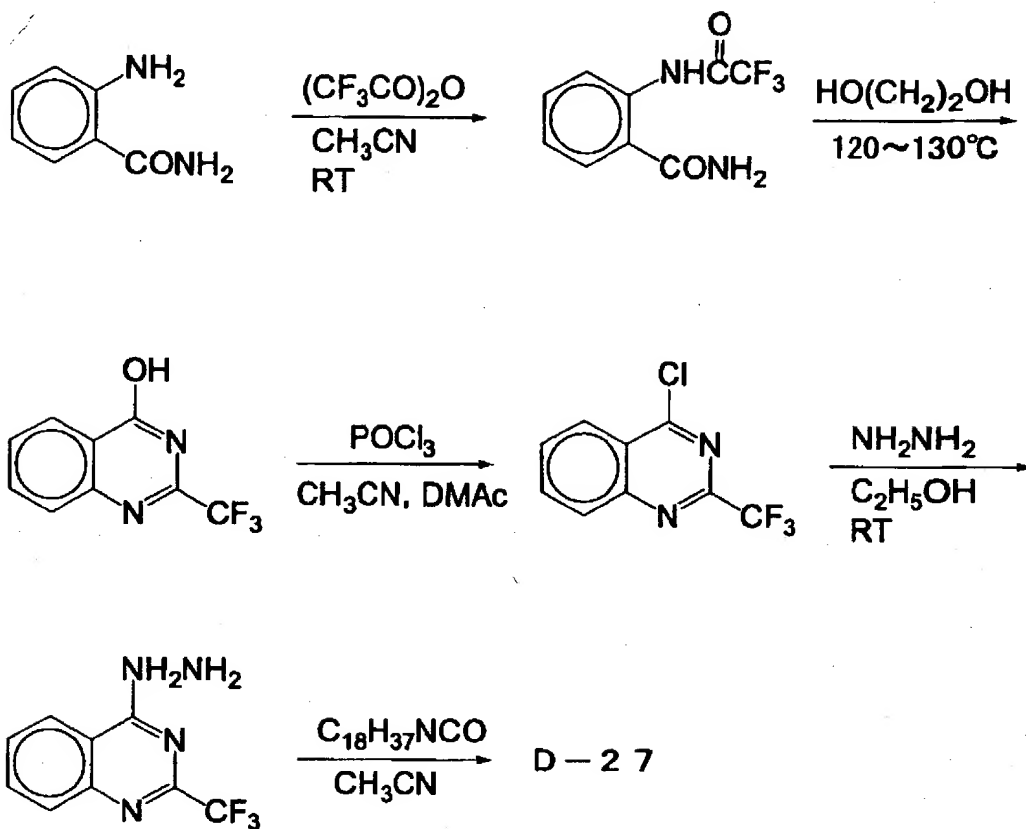
現像主薬 D-2 の合成



【0 0 6 3】

【化 2 1】

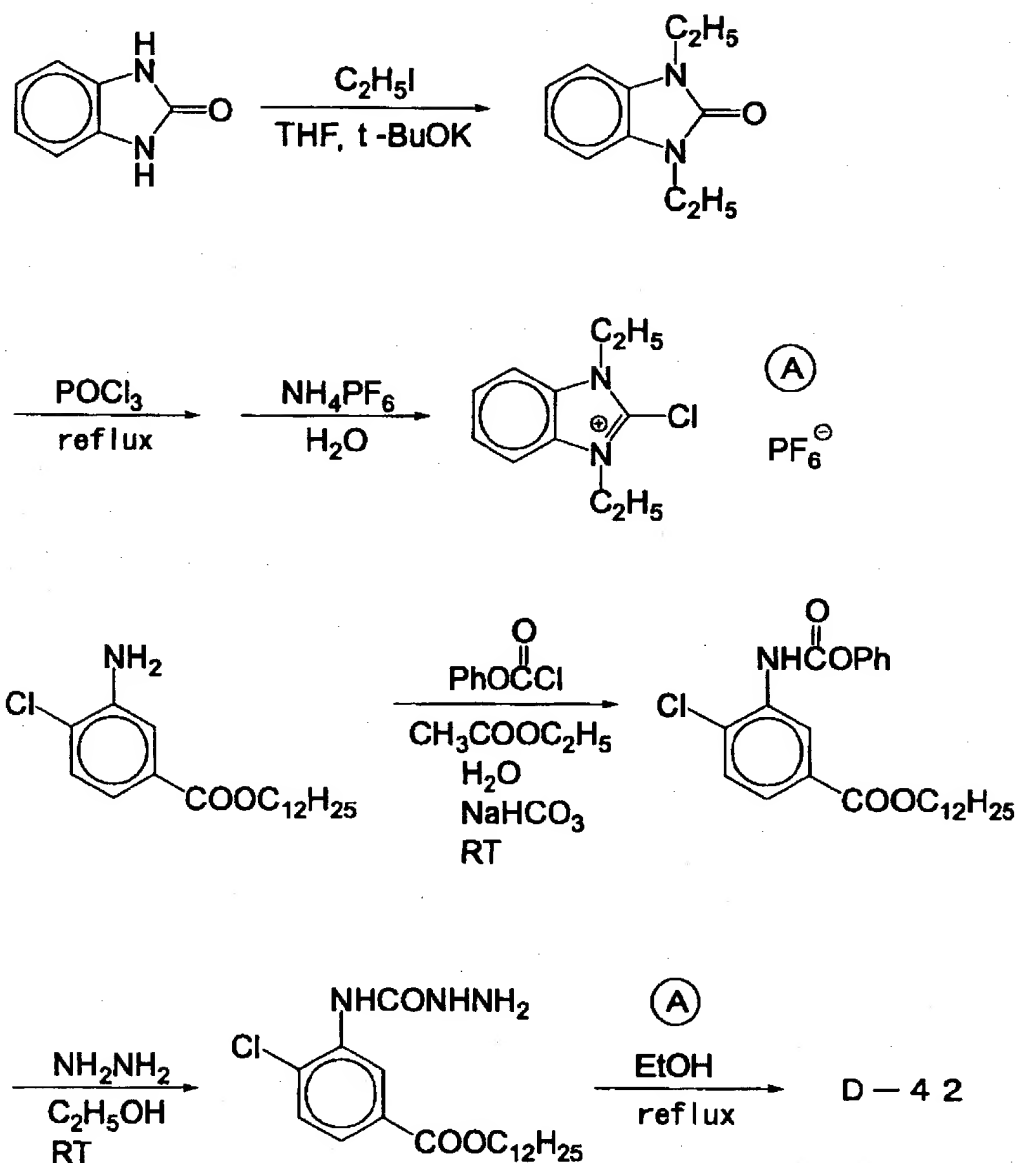
現像主薬 D-27 の合成



【 0 0 6 4 】

【化 22】

現像主薬 D-42 の合成



【0065】

耐拡散性の現像主薬を使用する場合には、耐拡散性現像主薬と現像可能なハロゲン化銀との間の電子移動を促進するために、必要に応じて電子伝達剤および／または電子伝達剤プレカーサーを組合せて用いることができる。特に好ましくは、前記米国特許第5,139,919号、欧州特許公開第418,743号記載のものが用いられる。また特開平2-230,143号、同2-235,044号記載のように安定に層中に導入する方法が好ましく用いられる。電子伝達剤ま

たはそのプレカーサーは、前記した現像主薬またはそのプレカーサーの中から選ぶことができる。電子伝達剤またはそのプレカーサーはその移動性が耐拡散性の現像主薬（電子供与体）より大きいことが望ましい。特に有用な電子伝達剤は1-フェニル-3-ピラゾリドン類又はアミノフェノール類である。また特開平3-160, 443号記載のような電子供与体プレカーサーも好ましく用いられる。さらに中間層や保護層に混色防止、色再現改善など種々の目的で種々の還元剤を用いることができる。具体的には、欧州特許公開第524, 649号、同357, 040号、特開平4-249, 245号、同2-46, 450号、特開昭63-186, 240号記載の還元剤が好ましく用いられる。また特公平3-63, 733号、特開平1-150, 135号、同2-46, 450号、同2-64, 634号、同3-43, 735号、欧州特許公開第451, 833号記載のような現像抑制剤放出還元剤化合物も用いられる。

【0066】

それ自身は還元性を持たないが現像過程で求核試薬や熱の作用により還元性を発現する現像主薬プレカーサーも用いることができる。例えば、US3, 342, 597号記載のインドアニリン系化合物、US3, 342, 599号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 14, 850及び同No. 15, 159に記載のシッフ塩基型化合物、同13, 924記載のアルドール化合物、US3, 719, 492号記載の金属塩錯体、特開昭53-135628号記載のウレタン系化合物を挙げることができる。

【0067】

その他、下記の様な還元剤を感材に内蔵しても良い。還元剤の例としては、米国特許第4, 500, 626号の第49～50欄、同4, 839, 272号、同4, 330, 617号、同4, 590, 152号、同5, 017, 454号、同5, 139, 919号、特開昭60-140, 335号の第(17)～(18)頁、同57-40, 245号、同56-138, 736号、同59-178, 458号、同59-53, 831号、同59-182, 449号、同59-182, 450号、同60-119, 555号、同60-128, 436号、同60-128, 439号、同60-198, 540号、同60-181, 742号、同61-2

59, 253号、同62-244, 044号、同62-131, 253号、同62-131, 256号、同64-13, 546号の第(40)~(57)頁、特開平1-120, 553号、欧州特許第220, 746A2号の第78~96頁等に記載の還元剤や還元剤プレカーサーがある。また、米国特許第3, 039, 869号に開示されているもののような種々の還元剤の組合せも用いることができる。

【0068】

現像主薬あるいは還元剤は、現像処理液に含有させ感光材料に外部から添加してもよいが、現像ムラの発生を防止するため感光材料に内蔵することが好ましい。感光材料に内蔵する場合、現像主薬および、還元剤の総添加量は銀1モルに対して0.01~20モル、特に好ましくは0.1~10モルである。現像主薬の具体的な供給方法、即ち現像方法については後述する。

【0069】

従来のカラー画像形成用の感光材料には、一般に、発色現像主薬と共に、発色現像主薬の酸化体と反応して色素を生成するカプラーが含まれているが、本発明の方法は、例えば赤外光を用いて銀画像を読み取るなど銀画像の読み取りが可能である限り、カプラーを含有する感光材料にも適用することができる。カプラーは4当量カプラーでも2当量カプラーでもよい。また、耐拡散性基がポリマー鎖をなしていてもよい。カプラーの具体例は、T.H.James 「The Theory of the Photographic Process」第4版291~334頁、および354~361頁、特開昭58-123533号、同58-149046号、同58-149047号、同59-111148号、同59-124399号、同59-174835号、同59-231539号、同59-231540号、同60-2950号、同60-2951号、同60-14242号、同60-23474号、同60-66249号、特開平8-110608号、同8-146552号、同8-146578号等に詳しく記載されている。

【0070】

例えば、米国特許第3, 531, 256号の、p-フェニレンジアミン類系の現像主薬とフェノールまたは活性メチレンカプラー、同第3, 761, 270号の、p-アミノフェノール系の現像主薬と活性メチレンカプラーの組合せを使用

することが出来る。米国特許第4, 021, 240号、特開昭60-128438号等に記載されているようなスルホンアミドフェノールと4当量カプラーの組合せは、感光材料に内蔵する場合、生保存に優れており、好ましい組合せである。また、特願平7-180, 568号に記載のスルホンアミドフェノール系主薬、特願平7-49287号、同7-63572号に記載のヒドラジン系主薬とカプラーの組合せも好ましい。

【0071】

カプラー、現像主薬、耐拡散性還元剤などの疎水性添加剤は、米国特許第2, 322, 027号記載の方法などの公知の方法により感光材料の層中に導入することができる。この場合には、米国特許第4, 555, 470号、同4, 536, 466号、同4, 536, 467号、同4, 587, 206号、同4, 555, 476号、同4, 599, 296号、特公平3-62, 256号などに記載のような高沸点有機溶媒を、必要に応じて沸点50℃～160℃の低沸点有機溶媒と併用して、用いることができる。またこれら色素供与性化合物、耐拡散性還元剤、高沸点有機溶媒などは2種以上併用することができる。高沸点有機溶媒の量は用いられる疎水性添加剤1gに対して10g以下、好ましくは5g以下、より好ましくは1g～0.1gである。また、バインダー1gに対して1cc以下、更には0.5cc以下、特に0.3cc以下が適当である。特公昭51-39, 853号、特開昭51-59, 943号に記載されている重合物による分散法や特開昭62-30, 242号等に記載されている微粒子分散物にして添加する方法も使用できる。水に実質的に不溶な化合物の場合には、前記方法以外にバインダー中に微粒子にして分散含有させることができる。疎水性化合物を親水性コロイドに分散する際には、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば特開昭59-157, 636号の第(37)～(38)頁、前記のリサーチ・ディスクロージャー記載の界面活性剤として挙げたものを使うことができる。また、特願平5-204325号、同6-19247号、西独公開特許第1, 932, 299A号記載のリン酸エステル型界面活性剤も使用できる。

【0072】

感光材料には、現像の活性化と同時に画像の安定化を図るための化合物を用い

ることができる。具体的化合物については米国特許第 4, 500, 626 号の第 51～52 欄に記載されている。

【0073】

上述したハロゲン化銀、カプラー、及び現像主薬は同一層に含まれていても良いが、反応可能な状態であれば別層に分割して添加することもできる。例えば、現像主薬を含む層とハロゲン化銀を含む層とを別層にすると感光材料の生保存性が向上する。また、ハロゲン化銀乳剤層の間および最上層、最下層には、保護層、下塗り層、中間層、黄色フィルター層、アンチハレーション層などの各種の非感光性層を設けても良く、支持体の反対側にはバック層などの種々の補助層を設けることができる。具体的には、上記のような層構成、米国特許第 5, 051, 335 号記載のような下塗り層、特開平 1-167, 838 号、特開昭 61-20, 943 号記載のような固体顔料を有する中間層、特開平 1-120, 553 号、同 5-34, 884 号、同 2-64, 634 号記載のような還元剤や DIR 化合物を有する中間層、米国特許第 5, 017, 454 号、同 5, 139, 919 号、特開平 2-235, 044 号記載のような電子伝達剤を有する中間層、特開平 4-249, 245 号記載のような還元剤を有する保護層またはこれらを組み合わせた層などを設けることができる。本発明の方法では、後述するように反射光により感光材料の両面側から銀画像を読み取るので、読み取り時に使用する光の波長域に吸収が残存するような着色層を設けることは、読み取り情報の S/N 比を低下させるので好ましくない。例えば、銀コロイドを用いた黒色のアンチハレーション層は、漂白処理を施さない状態では広い波長域に吸収を有するので好ましくない。有機染料を用いた着色層は、赤外光に吸収を有さない設計が可能のため、読み取りに対する影響が少なく、好ましい。

【0074】

黄色フィルター層、アンチハレーション層に用いる事の出来る染料としては、現像時に消色あるいは除去され、処理後の濃度に寄与しないものが好ましい。黄色フィルター層、アンチハレーション層の染料が現像時に消色あるいは除去されるとは、処理後に残存する染料の量が、塗布直前の $1/3$ 以下、好ましくは $1/10$ 以下となることであり、現像時に染料の成分が感光材料から処理材料に転写

しても良いし、現像時に反応して無色の化合物に変わっても良い。

【0075】

具体的には、欧州特許出願EP 549, 489 A号記載の染料や、特開平7-152129号のEx F 2~6の染料が挙げられる。特願平6-259805号に記載されているような、固体分散した染料を用いることもできる。また、媒染剤とバインダーに染料を媒染させておくことも出来る。この場合媒染剤と染料は写真分野で公知のものを用いることが出来、US 4, 500, 626号第58~59欄や、特開昭61-88256号32~41頁、特開昭62-244043号、特開昭62-244036号等に記載の媒染剤を上げることができる。また、還元剤と反応して拡散性色素を放出する化合物と還元剤を用い、現像時のアルカリで可働性色素を放出させ、処理材料に転写除去させることもできる。具体的には、米国特許第4, 559, 290号、同4, 783, 396号、欧州特許第220, 746 A 2号、公開技報87-6119号に記載されている他、特願平6-259805号の段落番号0080~0081に記載されている。

【0076】

消色するロイコ染料などを用いることもでき、具体的には特開平1-150, 132号に有機酸金属塩の顕色剤によりあらかじめ発色させておいたロイコ色素を含むハロゲン化銀感光材料が開示されている。ロイコ色素と顕色剤錯体は熱あるいはアルカリ剤と反応して消色する。ロイコ色素は、公知のものが利用でき、森賀、吉田「染料と薬品」9、84頁（化成品工業協会）、「新版染料便覧」242頁（丸善、1970）、R.Garner「Reports on the Progress of Appl. Chem」56、199頁（1971）、「染料と薬品」19、230頁（化成品工業協会、1974）、「色材」62、288頁（1989）、「染色工業」32、208等に記載がある。顕色剤としては、酸性白土系顕色剤、フェノールホルムアルデヒドレジンその他、有機酸の金属塩が好ましく用いられる。有機酸の金属塩としてはサリチル酸類の金属塩、フェノールーサリチル酸ーホルムアルデヒドレジン金属塩、ロダン塩、キサントゲン酸塩の金属塩等が有用であり、金属としては特に亜鉛が好ましい。上記の顕色剤のうち、油溶性のサリチル酸亜鉛塩については、米国特許第3, 864, 146号、同4, 046, 941号各明細書、

及び特公昭52-1327号公報等に記載されたものを用いることができる。

【0077】

感光材料の塗布層は硬膜剤で硬膜されていることが好ましい。硬膜剤の例としては米国特許第4,678,739号第41欄、同4,791,042号、特開昭59-116,655号、同62-245,261号、同61-18,942号、特開平4-218,044号等に記載の硬膜剤が挙げられる。より具体的には、アルデヒド系硬膜剤（ホルムアルデヒドなど）、アジリジン系硬膜剤、エポキシ系硬膜剤、ビニルスルホン系硬膜剤（N,N'-エチレンビス（ビニルスルホニルアセタミド）エタンなど）、N-メチロール系硬膜剤（ジメチロール尿素など）、ほう酸、メタほう酸あるいは高分子硬膜剤（特開昭62-234,157号などに記載の化合物）が挙げられる。これらの硬膜剤は、親水性バインダー1gあたり0.001~1g、好ましくは0.005~0.5gが用いられる。

【0078】

感光材料には、種々のカブリ防止剤または写真安定剤およびそれらのプレカーサーを使用することができる。その具体例としては、前記リサーチ・ディスクロージャー、米国特許第5,089,378号、同4,500,627号、同4,614,702号、特開昭64-13,564号(7)~(9)頁、(57)~(71)頁および(81)~(97)頁、米国特許第4,775,610号、同4,626,500号、同4,983,494号、特開昭62-174,747号、同62-239,148号、特開平1-150,135号、同2-110,557号、同2-178,650号、RD17,643号(1978年)(24)~(25)頁等記載の化合物が挙げられる。これらの化合物は、銀1モルあたり 5×10^{-6} ~ 1×10^{-1} モルが好ましく、さらに 1×10^{-5} ~ 1×10^{-2} モルが好ましく用いられる。

【0079】

感光材料には、塗布助剤、剥離性改良、スベリ性改良、帯電防止、現像促進等の目的で種々の界面活性剤を使用することができる。界面活性剤の具体例は公知技術第5号(1991年3月22日、アズテック有限会社発行)の136~138頁、特開昭62-173,463号、同62-183,457号等に記載され

ている。感光材料には、スベリ性防止、帯電防止、剥離性改良等の目的で有機フルオロ化合物を含ませてもよい。有機フルオロ化合物の代表例としては、特公昭 5 7 - 9 0 5 3 号第 8 ~ 1 7 欄、特開昭 6 1 - 2 0 9 4 4 号、同 6 2 - 1 3 5 8 2 6 号等に記載されているフッ素系界面活性剤、またはフッ素油などのオイル状フッ素系化合物もしくは四フッ化エチレン樹脂などの固体状フッ素化合物樹脂などの疎水性フッ素化合物が挙げられる。

【 0 0 8 0 】

感光材料には滑り性がある事が好ましい。滑り剤含有層は感光層面およびバック面の両面に設けることが好ましい。好ましい滑り性としては動摩擦係数で 0. 2 5 以下 0. 0 1 以上である。この時の測定は直径 5 mm のステンレス球に対し、6 0 cm / 分で搬送した時の値を表す (2 5 ℃、6 0 % R H)。この評価において相手材として感光層面に置き換えてもほぼ同レベルの値となる。使用可能な滑り剤としては、ポリオルガノシロキサン、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸と高級アルコールのエステル等であり、ポリオルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリスチリルメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等を用いることができる。添加層としては乳剤層の最外層やバック層が好ましい。特にポリジメチルシロキサンや長鎖アルキル基を有するエステルが好ましい。

【 0 0 8 1 】

また、感光材料には帯電防止剤が好ましく用いられる。帯電防止剤としては、カルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子、カチオン性高分子、イオン性界面活性剤化合物を挙げることができる。帯電防止剤として最も好ましいものは、 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 BaO 、 MoO_3 、 V_2O_5 の中から選ばれた少なくとも 1 種の体積抵抗率が $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である粒子サイズ 0. 0 0 1 ~ 1. 0 μm 結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物 (Sb, P, B, In, S, Si, C など) の微粒子、更にはゾル状の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物の微粒子である。感光材料への含有量としては 5 ~ 5 0 0 mg / m^2 が好ましく、特に好ましくは 1 0 ~ 3 5 0 mg / m^2 である。導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物とバインダーの量の比は

1 / 3 0 0 ~ 1 0 0 / 1 が好ましく、より好ましくは 1 / 1 0 0 ~ 1 0 0 / 5 である。

【 0 0 8 2 】

感光材料または後述する処理材料の構成（バック層を含む）には、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のヒビ割れ防止、圧力増減感防止等の膜物性改良の目的で種々のポリマーラテックスを含有させることができる。具体的には、特開昭 6 2 - 2 4 5 2 5 8 号、同 6 2 - 1 3 6 6 4 8 号、同 6 2 - 1 1 0 0 6 6 号等に記載のポリマーラテックスのいずれも使用できる。特に、ガラス転移点の低い（4 0 ℃以下）ポリマーラテックスを媒染層に用いると媒染層のヒビ割れを防止することができ、またガラス転移点が高いポリマーラテックスをバック層に用いるとカール防止効果が得られる。

【 0 0 8 3 】

感光材料にはマット剤が含まれることが好ましい。マット剤を添加する層は、乳剤面側、バック面側のいずれにある層でもよいが、乳剤面側の最外層に添加するのが特に好ましい。マット剤は処理液可溶性でも処理液不溶性でもよく、好ましくは両者を併用することである。例えばポリメチルメタクリレート、ポリ（メチルメタクリレート／メタクリル酸＝9 / 1 又は 5 / 5（モル比））、ポリスチレン粒子などが好ましい。粒径としては 0 . 8 ~ 1 0 μ m が好ましく、その粒径分布も狭い方が好ましく、平均粒径の 0 . 9 ~ 1 . 1 倍の間に全粒子数の 9 0 % 以上が含有されることが好ましい。又、マット性を高めるために 0 . 8 μ m 以下の微粒子を同時に添加することも好ましく、例えばポリメチルメタクリレート（0 . 2 μ m）、ポリ（メチルメタクリレート／メタクリル酸＝9 / 1（モル比）、0 . 3 μ m）、ポリスチレン粒子（0 . 2 5 μ m）、コロイダルシリカ（0 . 0 3 μ m）が挙げられる。具体的には、特開昭 6 1 - 8 8 2 5 6 号（29）頁に記載されている。その他、ベンゾグアナミン樹脂ビーズ、ポリカーボネート樹脂ビーズ、A S 樹脂ビーズなどの特開昭 6 3 - 2 7 4 9 4 4 号、同 6 3 - 2 7 4 9 5 2 号記載の化合物がある。その他前記リサーチ・ディスクロージャー記載の化合物が使用できる。

【 0 0 8 4 】

感光材料の支持体としては、透明かつ処理温度に耐えることのできるものを用いられる。一般的には、日本写真学会編「写真工学の基礎—銀塩写真編—」、(株)コロナ社刊(昭和54年)(223)～(240)頁記載の紙、合成高分子(フィルム)等の写真用支持体が挙げられる。具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、セルロース類(例えばトリアセチルセルロース)等が挙げられる。この他に、特開昭62-253, 159号(29)～(31)頁、特開平1-161, 236号(14)～(17)頁、特開昭63-316, 848号、特開平2-22, 651号、同3-56, 955号、米国特許第5, 001, 033号等に記載の支持体を用いることができる。

【0085】

特に耐熱性やカール特性の要求が厳しい場合、感光材料の支持体として特開平6-41281号、同6-43581号、同6-51426号、同6-51437号、同6-51442号、特願平4-251845号、同4-231825号、同4-253545号、同4-258828号、同4-240122号、同4-221538号、同5-21625号、同5-15926号、同4-331928号、同5-199704号、同6-13455号、同6-14666号各公報に記載の支持体を好ましく用いることができる。また、主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体である支持体も好ましく用いることができる。

【0086】

また、支持体と感材構成層を接着させるために表面処理を行うことが好ましい。表面処理としては、薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理、などの表面活性化処理が挙げられる。表面処理の中でも好ましいのは、紫外線照射処理、火焰処理、コロナ処理、グロー処理である。下塗層は単層でも2層以上でもよい。下塗層用バインダーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの中から選ばれた単量体を出発原料とする共重合体を始めとして、

ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、ゼラチンが挙げられる。支持体を膨潤させる化合物としてレゾルシンとp-クロルフェノールがある。下塗層には、クロム塩（クロム明ばんなど）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど）、イソシアネート類、活性ハロゲン化合物（2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンなど）、エピクロロヒドリン樹脂、活性ビニルスルホン化合物などをゼラチン硬化剤として含有させることができる。また、下塗層には、 SiO_2 、 TiO_2 、無機物微粒子又はポリメチルメタクリレート共重合体微粒子（ $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ ）をマツト剤として含有させてもよい。

【0087】

また、支持体として、例えば、特開平4-124645号、同5-40321号、同6-35092号、特願平5-58221号、同5-106979号記載の磁気記録層を有する支持体を用い、撮影情報などを記録することが好ましい。

【0088】

上述の磁気記録層を有する感材に好ましく用いられるポリエステル支持体について更に記すが、感材、処理、カートリッジ及び実施例なども含め詳細については、公開技報、公技番号94-6023（発明協会；1994. 3. 15）に記載されている。

【0089】

次に、感光材料を装填することのできるフィルムパトローネについて記す。本発明で使用するパトローネの主材料は金属でも合成プラスチックでもよい。好ましいプラスチック材料はポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニルエーテルなどである。更にパトローネは、各種の帯電防止剤を含有してもよくカーボンブラック、金属酸化物粒子、ノニオン、アニオン、カチオン、及びベタイン系界面活性剤又はポリマー等を好ましく用いることができる。これらの帯電防止されたパトローネは特開平1-312537号、同1-312538号に記載されている。以上の感光材料は、特公平2-32615号、実公平3-39784号に記載されているレンズ付フィルムユニットにも好ましく用いることができる。

【0090】

上記の感光材料は、従来の写真フィルムの場合と同様、裁断、穿孔することにより写真フィルムの形態に加工することができ、135フィルムなどと同様に、例えばニコンF4などの一眼レフカメラ、あるいは特公平2-32615号公報、実公平3-39784号公報に記載されているレンズ付きフィルムユニットを使用して撮影露光することができる。この際、写真フィルムはフィルムパトローネ（あるいはカートリッジ）に収納されてカメラやレンズ付きフィルムユニットに装填されてもよいし、レンズ付きフィルムユニットの場合には、オランダ特許第6708489号に記載のように直接収納されるようにしてもよい。なお、上記の感光材料は、撮影による方法の他、例えばレーザビームにより走査露光する方法などにより露光することもできる。

【0091】

感光材料は像様に露光を施された後、50℃以上の温度で銀画像が生じるように処理される。処理温度が50℃より低いと読み取りに適した銀画像を得ることができない。処理温度は60℃以上がより好ましく、処理温度の上限は100℃以下が好ましく、95℃以下がより好ましい。

【0092】

処理方法には、感光材料と塩基および／または塩基プレカーサーを含有する処理材料とを、感光材料および処理材料を構成する（バック層を除く）全塗布膜の最大膨潤に要する水の1/10から1倍に相当する水を感光材料と処理材料との間に存在させた状態で貼り合せ、加熱することにより現像する熱現像、感光材料をアルカリ処理液を用いて処理するアクチベータ処理、および現像主薬／塩基を含む処理液で現像する液現像がある。本発明の方法においては、安定して処理を行うことができる点で、熱現像により処理を行うことが好ましい。

【0093】

感光材料の加熱処理は当該技術分野では公知であり、熱現像感光材料とそのプロセスについては、例えば、写真工学の基礎（1970年、コロナ社発行）の553頁～555頁、1978年4月発行映像情報40頁、Nabletts Handbook of Photography and Reprography 7th Ed. (Vna Nostrand and Reinhold Company)の

32～33頁、米国特許第3,152,904号、同第3,301,678号、同第3,392,020号、同第3,457,075号、英国特許第1,131,108号、同第1,167,777号およびリサーチ・ディスクロージャー誌1978年6月号9～15頁(RD-17029)に記載されている。

【0094】

アクチベーター処理とは、発色現像主薬を感光材料の中に内蔵させておき、発色現像主薬を含まない処理液で現像処理を行う処理方法をさしている。この場合の処理液は通常の現像処理液成分に含まれている発色現像主薬を含まないことが特徴で、その他の成分(例えばアルカリ、補助現像主薬など)を含んでいても良い。アクチベーター処理については欧州特許第545,491A1号、同第565,165A1号などの公知文献に例示されている。また、現像主薬/塩基を含む処理液で現像する方法は、RD. No. 17643の28～29頁、同No. 18716の651左欄～右欄、および同No. 307105の880～881頁に記載されている。

【0095】

次に、熱現像による処理について詳細に説明する。

【0096】

熱現像による処理においては、塩基を供給するために処理材料が用いられる。処理材料は、塩基又は塩基プレカーサーを含有する処理層を有している。塩基としては無機あるいは有機塩基を用いることができる。無機の塩基としては、特開昭62-209448号記載のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物(例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等)、リン酸塩(例えばリン酸水素二カリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素アンモニウム・ナトリウム、リン酸水素カルシウム等の第二または第三リン酸塩等)、炭酸塩(例えば炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸マグネシウム等)、ホウ酸塩(例えばホウ酸カリウム、ホウ酸ナトリウム、メタホウ酸ナトリウム等)、有機酸塩(例えば酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、シュウ酸カリウム、シュウ酸ナトリウム、酒石酸カリウム、酒石酸ナトリウム、リンゴ酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム、ス

テアリン酸ナトリウム等)、特開昭63-25208号記載のアルカリ金属またはアルカリ土類金属のアセチリド、などが挙げられる。

【0097】

また有機の塩基としては、アンモニア、脂肪族あるいは芳香族アミン類(例えば1級アミン(例えばメチルアミン、エチルアミン、ブチルアミン、n-ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、アリルアミン、エチレンジアミン、1,4-ジアミノブタン、ヘキサメチレンジアミン、アニリン、アニシジン、p-トルイジン、 α -ナフチルアミン、m-フェニレンジアミン、1,8-ジアミノナフタレン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、エタノールアミン、タリウム等)、2級アミン(例えばジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジアリルアミン、N-メチルアニリン、N-メチルベンジルアミン、N-メチルエタノールアミン、ジエタノールアミン等)、3級アミン(例えば特開昭62-170954号記載のN-メチルモルホリン、N-ヒドロキシエチルモルホリン、N-メチルピペリジン、N-ヒドロキシエチルピペリジン、N, N'-ジメチルピペラジン、N, N'-ジヒドロキシエチルピペラジン、ジアザビスクロ〔2, 2, 2〕オクタン、N, N'-ジメチルエタノールアミン、N, N'-ジメチルプロパノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-メチルジプロパノールアミン、トリエタノールアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラヒドロキシエチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルトリメチレンジアミン、N-メチルピロリジン等)、ポリアミン(ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリビニルベンジルアミン、ポリ-(N, N'-ジエチルアミノエチルメタクリレート)、ポリ-(N, N'-ジメチルビニルベンジルアミン等)、ヒドロキシルアミン類(例えばヒドロキシルアミン、N-ヒドロキシ-N-メチルアニリン等)、複素環状アミン類(例えばピリジン、ルチジン、イミダゾール、アミノピリジン、N, N'-ジメチルアミノピリジン、インドール、キノリン、イソキノリン、ポリ-4-ビニルピリジン、ポリ-2-ビニルピリジン等)、アミジン類(例えばモノアミジン、(例えばアセトアミジン、イミダゾタン、2-メチルイミダゾール、1, 4, 5, 6-テ

トラヒドロピリミジン、2-メチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、2-フェニル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、イミノピペリジン、ジアザビスクロノネン、ジアザビスクロウンデセン (DBU) 等)、ビスあるいはトリスあるいはテトラアミジン、グアニジン類 (例えば水溶性のモノグアニジン (例えばグアニジン、ジメチルグアニジン、テトラメチルグアニジン、2-アミノイミダゾリン、2-アミノ-1, 4, 5-テトラヒドロピリミジン等)、特開昭63-70, 845号記載の水不溶性のモノあるいはビスグアニジン、ビスあるいはトリスあるいはテトラグアニジン、4級アンモニウムの水酸化物 (例えばテトラメチルアンモニウムヒドロオキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロオキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロオキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロオキシド、トリオクチルメチルアンモニウムヒドロオキシド、メチルピリジニウムヒドロオキシド等) などが挙げられる。

【0098】

塩基プレカーサーとしては、脱炭酸型、分解型、反応型および錯塩形成型などを用いることができる。欧州特許公開210, 660号、米国特許第4, 740, 445号に記載されているように、塩基プレカーサーとして水に難溶な塩基性金属化合物およびこの塩基性金属化合物を構成する金属イオンと水を媒体として錯形成反応しうる化合物 (錯形成化合物という) の組合せで塩基を発生させる方法を採用するのが効果的である。この場合、水に難溶な塩基性金属化合物は感光材料に、錯形成化合物は処理材料に添加するのが望ましいが、この逆も可能である。

【0099】

処理層のバインダーには感光材料と同様の親水性ポリマーを用いることができる。処理材料は感光材料と同様に硬膜剤で硬膜されていることが好ましい。硬膜剤は感光材料と同様のものを用いることができる。処理材料には、感光材料の黄色フィルター層やアンチハレーション層に用いる染料を転写除去する等の目的で媒染剤を含ませることができる。媒染剤としては、ポリマー媒染剤が好ましい。その例としては、二級および三級アミノ基を含むポリマー、含窒素複素環部分を

もつポリマー、これらの四級カチオン基を含むポリマーなどで分子量が5000～20000、特に10000～50000のものである。例えば米国特許2548564号、同2484430号、同3148061号、同6756814号明細書等の開示されているビニルピリジンポリマー、及びビニルピリジニウムカチオンポリマー；米国特許3625694号、同3859096号、同4128538号、英国特許1277453号明細書等の開示されているゼラチン等と架橋可能なポリマー媒染剤；米国特許3958995号、同2721852号、同2798063号、特開昭54-115228号、同54-145529号、同54-126027号明細書等の開示されている水性ゾル型媒染剤；米国特許3898088号明細書に開示されている水不溶性媒染剤；米国特許4168976号（特開昭54-137333号）明細書等の開示の染料と共有結合を行うことのできる反応性媒染剤；更に米国特許3709690号、同3788855号、同3642482号、同3488706号、同3557066号、同3271147号、同3271148号、特開昭50-71332号、同53-30328号、同52-155528号、同53-125号、同53-1024号明細書に開示してある媒染剤を挙げることが出来る。その他米国特許2675316号、同2882156号明細書に記載の媒染剤も挙げることができる。

【0100】

処理材料に現像停止剤を含ませておき、現像と同時に現像停止剤を働かせても良い。ここでいう現像停止剤とは、適正現像後、速やかに塩基を中和または塩基と反応して膜中の塩基濃度を下げ現像を停止する化合物または銀および銀塩と相互作用して現像を抑制する化合物である。具体的には、加熱により酸を放出する酸プレカーサー、加熱により共存する塩基と置換反応を起す親電子化合物、または含窒素ヘテロ環化合物、メルカプト化合物及びその前駆体等が挙げられる。更に詳しくは特開昭62-253, 159号(31)～(32)頁に記載されている。また、特願平6-190529号等に記載のメルカプトカルボン酸の亜鉛塩を感光材料に含有させ、前述した錯形成化合物を処理材料に含有させた組合せは有利である。また、同様にハロゲン化銀のプリントアウト防止剤を処理材料に含ませておき、現像と同時にその機能を発現させても良い。プリントアウト防止剤

の例としては特公昭54-164号記載のモノハロゲン化合物、特開昭53-46020号記載のトリハロゲン化合物、特開昭48-45228号記載のハロゲンが脂肪族炭素原子に結合する化合物、特公昭57-8454号に記載のテトラブロムキシレンに代表されるポリハロゲン化合物が挙げられる。また、英国特許第1,005,144号に記載されている1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールのような現像抑制剤も有効である。また、特願平6-337531号に記載されているビオローゲン化合物も有効である。プリントアウト防止剤の使用量は好ましくは 10^{-4} ~1モル/Ag 1モル、特に好ましくは 10^{-3} ~ 10^{-1} モル/Ag 1モルである。

【0101】

処理材料を用いて熱現像するに際し、現像促進あるいは、処理用素材の転写促進、不要物の拡散促進の目的で少量の水を用いることが好ましい。具体的には、感光材料及び処理材料双方のバック層を除く全塗布膜を最大膨潤させるに要する量の0.1から1倍に相当する水を感光材料または処理材料に与えた後、感光材料と処理材料とを感光層と処理層が向かい合う形で重ね合わせ、後述する所定温度で所定時間加熱する。なお、ここで言う水とは一般に用いられる水であれば何を用いても良い。具体的には蒸留水、水道水、井戸水、ミネラルウォーター等を用いることができる。

【0102】

膨潤時の膜の状態は不安定であり、感光材料及び／または処理材料が水で膨潤した状態で貼りあわされ、加熱される際に、水量を上記の範囲に限定することで、局所的な発色ムラを効果的に防止することができる。最大膨潤に要する水量は、用いる水の中に測定すべき塗布膜をもつ感光材料または処理材料を浸漬させ、十分膨潤したところで膜厚を測定し、最大膨潤量を計算してから塗布膜の重量を減じれば求めることができる。また、膨潤度の測定法の例はホトグラフィック・サイエンス・エンジニアリング、16巻、449ページ（1972年）にも記載がある。

【0103】

水の付与方法としては、感光材料または処理材料を水に浸漬し、スクウィーズ

ローラーで余分な水を除去する方法がある。ただし、一定量の水を塗りきりで感光材料または処理材料に付与する方が好ましい。また、水を噴射する複数のノズル孔が一定の間隔で感光材料または処理材料の搬送方向と交差する方向に沿って直線状に並べられたノズルと前期ノズルを搬送経路上の感光材料または処理材料に向かって変位させるアクチュエータとを有する水塗布装置により水を噴射する方法が特に好ましい。付与する水の温度は、 30°C ～ 60°C が好ましい。感光材料と処理材料とを重ね合わせる方法の例としては、特開昭62-253, 159号、特開昭61-147, 244号記載の方法がある。

【0104】

熱現像における処理温度は、既述の通りその下限は 50°C 以上であり、 60°C 以上が好ましい。また上限は 250°C 以下が好ましく、 150°C 以下がより好ましい。処理時間は3秒～90秒が好ましく、5秒～60秒がより好ましい。加熱方法としては、加熱されたブロックやプレートに接触させたり、熱板、ホットプレッサー、熱ローラー、熱ドラム、ハロゲンランプヒーター、赤外および遠赤外ランプヒーターなどに接触させたり高温の雰囲気中を通過させる方法などがある。感光材料と処理材料を感光層と処理層が向かい合う形で重ね合わせる方法は特開昭62-253, 159号、特開昭61-147, 244号(27)頁記載の方法が適用できる。

【0105】

また、熱現像処理には種々の熱現像装置のいずれもが使用できる。例えば、特開昭59-75, 247号、同59-177, 547号、同59-181, 353号、同60-18, 951号、実開昭62-25, 944号、特願平4-277, 517号、同4-243, 072号、同4-244, 693号、同6-164, 421号、同6-164, 422号等に記載されている装置などが好ましく用いられる。また市販の装置としては富士写真フイルム(株)製ピクトロスタット100、同ピクトロスタット200、同ピクトロスタット300、同ピクトロスタット330、同ピクトロスタット50、同ピクトログラフィー3000、同ピクトログラフィー2000などが使用できる。

【0106】

なお、感光材料およびまたは処理材料は加熱現像のための加熱手段としての導電性の発熱体層を有する形態であっても良い。この発熱の発熱要素には、特開昭 61-145, 544 号等に記載のものを利用できる。

【0107】

本発明の方法では、上記の処理により生じた銀画像を読み取るため、未現像のハロゲン化銀や現像銀を除去することなく、即ち、定着工程、漂白工程、および水洗工程を経ることなく画像情報を読み取ることができる。

【0108】

次に、本発明の方法に適用可能な、銀画像を読み取り、デジタル画像データを作成し、カラー画像を形成するための画像処理システムの例について説明する。なお、この例では、カラー写真フィルムを色素情報を含まない銀画像が生じるように白黒現像している。また、白黒現像した場合には、赤色光（R 光）、緑色光（G 光）、青色光（B 光）の各種波長の光源を用いることができるが、この例では、赤外光（I R 光）を用いて銀画像を読み取っている。なお、現像が停止していない状態若しくは現像中の状態の画像を読み取る場合には、R, G, B 光を使用すると、読み取り光によってハロゲン化銀が感光される不具合が生じるが、I R 光を用いた場合、その問題を回避することができる。

【0109】

図 1 には、画像処理システム 10 の全体構成が示されている。図 1 に示すように、画像処理システム 10 は、磁気情報読み取り部 12、基準露光部 14、現像部 16、バッファ部 18、フィルムスキャナ 20、画像処理装置 22、プリンタ部 24、及びプロセッサ部 26 により構成されている。

【0110】

画像処理システム 10 は、ネガフィルムやリバーサルフィルム（ポジフィルム）等のカラー写真フィルムに記録されているフィルム画像（銀画像）を読み取って画像処理を施し、画像処理後の画像を印画紙にプリントするためのものであり、例えば 135 サイズの写真フィルム、110 サイズの写真フィルム、及び透明な磁気層が形成された写真フィルム（240 サイズの写真フィルム：所謂 APS フィルム）、120 サイズ及び 220 サイズ（ブローニサイズ）の写真フィルム

のフィルム画像を処理対象とすることができる。写真フィルム 2 8 は、乳剤面側（B 感光性層側）を上にして、図 1 において矢印 A 方向へ搬送される。なお、画像処理システムで、熱によって感熱紙に画像を形成したり、ゼログラフィーやインクジェット等によって普通紙等の記録媒体に画像を形成するようにしてもよい。

【0 1 1 1】

磁気情報読み取り部 1 2 は、処理対象の写真フィルム 2 8 が図 2 に示すような APS フィルムの場合に該 APS フィルム 2 8 A の画像コマの下に形成された磁気層 3 0 に記録された磁気情報を読み取る際に使用される。この磁気情報には、フィルム感度情報、DX コード等のフィルム種に関する情報も含まれる。

【0 1 1 2】

また、APS フィルム 2 8 A の先端側及び後端側には、図 2 に示すようにユーザ側で自由に使用可能な未露光エリアが設けられており、この未露光エリアを基準露光領域 3 2 として使用することができる。また、写真フィルム 2 8 が 1 3 5 サイズの写真フィルムの場合は、フィルムの先端側または後端側に存在する図 3 に示すような未露光部を基準露光領域 3 2 として使用することができる。

【0 1 1 3】

基準露光部 1 4 は、画像処理条件を決定する際に使用される画像情報を形成するために、基準露光領域 3 2 を基準露光する。なお、画像コマを読み取ったデータを記憶しておいて全画像コマ読み取り後に基準露光領域の画像情報を読み取って画像処理条件を決定してもよいが、画像コマを読み取る前に画像処理条件を決定すれば画像コマを読み取りながら画像処理することができるので、画像コマを読み取る前に画像処理条件を決定することができるように、写真フィルム 2 8 の先端側の基準露光領域 3 2 を基準露光することが好ましい。

【0 1 1 4】

基準露光部 1 4 は、図 4 に示すように、露光部 3 4 及び LED ドライバ 3 6 により構成されている。露光部 3 4 は、複数の LED 3 8 が配列された LED 基板 4 0 の LED 側に拡散板 4 2 を設け、さらに拡散板の光拡散側に、フィルム搬送方向に沿って光強度分布を生じさせるウェッジ 4 4 を設けて構成されている。

【0115】

LED基板40は、図5に示すように4つの領域に分かれており、図5において1番上の領域には赤色光（R光）を発光するLED46Rが配列され、上から2番目の領域には緑色光（G光）を発光するLED46Gが配列され、上から3番目の領域には青色光（B光）を発光するLED46Bが配列され、一番下の領域にはLED46R、LED46G、LED46Bが交互に配列されている。なお、グレイ露光部のR、G、Bの光量バランスは、D65等の標準的な昼光の色温度に近くなるように、LED46R、LED46G、LED46Bの個数を決めることが好ましい。

【0116】

LED基板40はLEDドライバ36と接続されており、LED基板40上の各LED38は、LEDドライバ36から所定の電流が供給されることにより一様に発光する。また、LEDドライバ36は、例えば磁気情報読み取り部12からフィルム感度情報を得ることにより、フィルム種に応じて各LEDに供給する電流を適正に制御することができる。

【0117】

各LEDから発光した光は拡散板42により拡散され、ウェッジ44を介して写真フィルム28に照射される。ウェッジ44は、写真フィルム28への露光量を変化させるようになっており、例えば図3に示すように写真フィルム28の搬送方向（矢印A方向）上流側から下流側へ向けて連続的に露光量が大きくなるようにする。なお、露光量は、段階的に大きくなるようにしてもよい。また、ウェッジ44の写真フィルム28の搬送方向上流側は、図6の線48で示すように、該搬送方向と略直交する方向に線状に露光することができるようになっている。なお、ウェッジ44を用いずに、各LEDに供給する電流をフィルム搬送方向に沿って徐々に大きくすることにより露光量を変化させてもよい。

【0118】

このように構成された基準露光部14により写真フィルム28の基準露光領域32は、図6に示すようにR光、G光、B光、及びR光、G光、B光がミックスされた光、すなわちグレイ光により基準露光される。また、写真フィルム28の

搬送方向と略直交する方向に線状に露光される。この線 4 8 をトリガ線として検出することにより基準露光領域 3 2 が基準露光されたことを検出することができる。

【0 1 1 9】

なお、基準露光部 1 4 は、例えば図 7 に示すように L E D に代えてハロゲンランプ等の光源を用いて構成してもよい。図 7 に示す基準露光部 1 4 は、ハロゲンランプ 5 0 を備え、該ハロゲンランプ 5 0 の光照射側にはシャッタ 5 2 が配置されている。シャッタ 5 2 の光出射側には上下に拡散板 5 4 が取り付けられた拡散ボックス 5 6、光を R 光、G 光、及び B 光に分解する色分解フィルタ 5 8、及び上記で説明したウェッジ 4 4 が順に配置されている。

【0 1 2 0】

色分解フィルタ 5 8 は、入射光のうち R 光のみ透過させるフィルタと、入射光のうち G 光のみ透過させるフィルタと、入射光のうち B 光のみ透過させるフィルタと、で構成され、図 5 の L E D 配列部位と対応する部位に配置されている。なお、L E D 4 6 R、4 6 G、4 6 B を交互に配列した部位には D 6 5 等の標準的な昼光の色温度に近くなるような色温度変換フィルターを配置することが好ましい。これによって、図 6 と同様の基準露光を行うことができる。また、コストを削減するために、フィルタを配置せずにハロゲンランプの色温度と D 6 5 の色温度との関係に基づいて補正してもよい。

【0 1 2 1】

現像部 1 6 では、白黒現像を行うための現像液を写真フィルム 2 8 に塗布することにより白黒現像を行う。現像部 1 6 は、図 8 に示すように、現像液を写真フィルム 2 8 へ噴射するための噴射タンク 6 2 を備えている。

【0 1 2 2】

この噴射タンク 6 2 の左下方には、この噴射タンク 6 2 に供給する為の現像液を貯留する現像液ボトル 6 4 が配置されており、この現像液ボトル 6 4 の上部に現像液を濾過する為のフィルタ 6 6 が配置されている。そして、途中でポンプ 6 8 が配置された送液パイプ 7 0 が、この現像液ボトル 6 4 とフィルタ 6 6 との間を繋いでいる。さらに、噴射タンク 6 2 の右側には、現像液ボトル 6 4 より送ら

れた現像液を溜めるサブタンク 7 2 が配置されており、フィルタ 6 6 から送液パイプ 7 4 がサブタンク 7 2 にまで伸びている。従って、ポンプ 6 8 が作動すると、現像液ボトル 6 4 からフィルタ 6 6 側に現像液が送られると共に、フィルタ 6 6 を通過して濾過された現像液がサブタンク 7 2 に送られて、サブタンク 7 2 に現像液が一旦溜められるようになる。

【0 1 2 3】

また、サブタンク 7 2 と噴射タンク 6 2 との間を繋ぐ送液パイプ 7 6 が、これらの間に配置されており、フィルタ 6 6、サブタンク 7 2、送液パイプ 7 6 等を介して、現像液ボトル 6 4 よりポンプ 6 8 で送られた現像液がこの噴射タンク 6 2 内に満たされることになる。この噴射タンク 6 2 の下部には、現像液ボトル 6 4 に循環パイプ 7 8 で繋がれたトレイ 8 0 が配置されており、噴射タンク 6 2 より溢れ出した現像液をトレイ 8 0 が集め、循環パイプ 7 8 を介して現像液ボトル 6 4 に戻すようになっている。また、この循環パイプ 7 8 は、サブタンク 7 2 内にまで突出して伸びた状態でサブタンク 7 2 に接続されており、サブタンク 7 2 内に溜まった必要以上の現像液を現像液ボトル 6 4 に戻すようになっている。

【0 1 2 4】

さらに、図 9 及び図 1 0 に示すように、この噴射タンク 6 2 の壁面の一部であって写真フィルム 2 8 の搬送経路 E に対向した部分には、弾性変形可能な長方形の薄板を屈曲して形成したノズル板 8 2 が設置されている。そして、図 9 及び図 1 0 に示すように、このノズル板 8 2 には、ノズル板 8 2 の長手方向である写真フィルム 2 8 の搬送方向 A と交差する方向に沿って、一定の間隔で複数のノズル孔 8 4（例えば直径数十 μm ）が、写真フィルム 2 8 の幅方向全体にわたってそれぞれ形成され、これにより直線状に延びるノズル列が構成される。そして、このノズル列は、ノズル板 8 2 上に千鳥掛状で複数列配置されている。

【0 1 2 5】

つまり、線状に配列された複数のノズル孔 8 4 により形成されるノズル列が、それぞれ噴射タンク 6 2 の長手方向に延びるように複数列設けられており、これらノズル列を構成するノズル孔 8 4 よりそれぞれ噴射タンク 6 2 内に満たされた現像液が写真フィルム 2 8 側に噴射されるように放出可能とされている。この噴

射タンク 6 2 から現像液が噴射されることにより、略一定速度で搬送される写真フィルム 2 8 が白黒現像される。

【0 1 2 6】

本例では現像部 1 6 は現像液を噴射して塗布する構成としたが、以下に述べる熱現像装置を用いて現像部 1 6 を構成してもよい。なお、この場合、写真フィルム 2 8 を構成する感光材料には現像主薬が内蔵されている。図 2 0 に示すように、熱現像を行う現像部には、搬送方向下流側に水塗布装置 2 9 0 が設置されており、さらに下流側にはドラム 2 9 1 と搬送ローラ 3 0 とが設置されている。この装置では、写真フィルム 2 8 は水塗布装置 2 9 0 を通過した後、ドラム 2 9 1 の下面と搬送ローラ 3 0 の上面との間に導かれ、供給リール 2 8 から供給された処理部材 K と重ね合わされ、塩基または塩基プレカーサを含有する処理部材 K とドラム 2 9 1 の外周面とに挟持された状態でドラム 2 9 1 の外周面に沿って搬送される。ドラム 2 9 1 の左側の外周面近傍には加熱部 2 9 2 が設置されており、重なり合った状態の写真フィルム 2 8 と処理部材 K とが所定時間加熱される。所定時間経過後、ドラム 2 9 1 の上端部で処理部材 K が写真フィルム 2 8 から剥離され、処理部材 K が剥離された写真フィルム 2 8 は複数の搬送ローラ 3 6 によってバッファ部 1 8 を通ってフィルムキャリア 8 6 へ搬送される。

【0 1 2 7】

バッファ部 1 8 は、現像部 1 6 で略一定速度となる写真フィルム 2 8 の搬送速度と、後述するフィルムキャリア 8 6 による写真フィルム 2 8 の搬送速度との速度差を吸収するためのものである。なお、現像部 1 6 での搬送速度とフィルムキャリア 8 6 での搬送速度とを同一にする場合には、バッファ部を省略することができる。

【0 1 2 8】

フィルムスキャナ 1 2 は、現像部 1 6 により現像処理された写真フィルム 2 8 に記録されている画像を読み取り、該読み取りによって得られた画像データを出力するものであり、図 1 及び図 1 1 に示すように、フィルムキャリア 8 6 を備えている。

【0 1 2 9】

フィルムキャリア 8 6 の上側には、図 1 2 に示すようにリング状に L E D 8 8 を配置して構成され、写真フィルム 2 8 に光を照射する照明ユニット 9 0 A が配置されている。なお、照明ユニット 9 0 A から射出される光は、図 1 3 に示すような赤外域の波長（中心波長が約 9 5 0 n m）の光（I R 光）である。この照明ユニット 9 0 A は、L E D ドライバ 9 2 により駆動される。

【0 1 3 0】

照明ユニット 9 0 A の上側には、図 1 1 及び図 1 5 に示すように、写真フィルム 2 8 の B 層から反射した光を結像させる結像レンズ 9 4 A、及び写真フィルム 2 8 の B 層から反射した光を検出するエリア C C D 9 6 A が、光軸 L に沿って順に配置されている。エリア C C D 9 6 A は、各々赤外域に感度を有する多数の C C D セル（光電変換セル）がマトリクス状に配列されたモノクロの C C D であり、受光面が結像レンズ 9 4 A の結像点位置に略一致するように配置されている。また、エリア C C D 9 6 A は、画素ずらしユニット 9 8 A 上に配置されている。さらに、エリア C C D 9 6 A と結像レンズ 9 4 A との間にはブラックシャッタ 1 0 0 A が設けられている。

【0 1 3 1】

エリア C C D 9 6 A は C C D ドライバ 1 0 2 A を介してスキャナ制御部 1 0 4 に接続されている。スキャナ制御部 1 0 4 は C P U、R O M（例えば記憶内容を書換え可能な R O M）、R A M、及び入出力ポートを備え、これらがバス等を介して互いに接続されて構成されている。スキャナ制御部 1 0 4 はフィルムスキャナ 2 0 の各部の動作を制御する。また、C C D ドライバ 1 0 2 A はエリア C C D 9 6 A を駆動するための駆動信号を生成し、エリア C C D 9 6 A の駆動を制御する。

【0 1 3 2】

フィルムキャリア 8 6 の下側には、照明ユニット 9 0 B、結像レンズ 9 4 B、画素ずらしユニット 9 8 B 上に配置されたエリア C C D 9 6 B、C C D ドライバ 1 0 2 B が順に配置されている。これらは、前述した照明ユニット 9 0 A、結像レンズ 9 4 A、エリア C C D 9 6 A、C C D ドライバ 1 0 2 A と各々同一構成であるが、エリア C C D 9 6 B は、照明ユニット 9 0 B により写真フィルム 2 8 に

照射されたIR光のうち図15に示すような写真フィルム28のR層により反射された反射光、及び照明ユニット90Aにより写真フィルム28に照射された光のうち該写真フィルム28を透過した透過光の両方を検出する。

【0133】

また、照明ユニット90Bとフィルムキャリア86との間には、明補正用NDフィルタ106が配置されている。明補正用NDフィルタ106は、図14(A)に示すように、矢印B方向に沿って回転可能なターレット108上に設けられた複数(本実施形態では5個)の開口部のうち1つの開口部110を除いて、透過率が互いに異なるNDフィルタ112A~112Dが各々嵌め込まれた構成となっている。

【0134】

フィルムキャリア86は、写真フィルム28に記録された画像の画面中心が光軸Lに一致する位置(読取位置)に位置決めされるように写真フィルム28を搬送する。

【0135】

また、フィルムキャリア86は、DXコード読み取りセンサ114、コマ検出センサ116、明補正用反射基準板118A、118B等を備えている。DXコード読み取りセンサ114は、図16に示すような135サイズの写真フィルム28に光学的に記録されたDXコード120を読み取る。コマ検出センサ116は、写真フィルム28の画像コマ位置の検出を行う。これにより画像の画面中心が光軸Lに一致する位置に位置決めされる。

【0136】

明補正用反射板118A、118Bは、写真フィルム28を挟んで対向する位置に配置されており、図14(B)に示すように、矢印C方向に沿って回転可能とされたターレット122上に設けられた複数(本実施形態では5個)の開口部のうち1つの開口部124を除いて、反射率が互いに異なる反射板126A~126Dが各々嵌め込まれた構成となっている。

【0137】

写真フィルム28はフィルムキャリア86によって搬送され、画像の画面中心

が光軸 L に一致する位置（読取位置）に位置決めされる。また、スキャナ制御部 1 0 4 は画像が読取位置に位置決めされている状態で、明補正用反射板 1 1 8 A、1 1 8 B の開口部 1 2 4 及び明補正用 N D フィルタ 1 0 6 の開口部 1 1 0 が光軸 L 上に位置するようにターレット 1 2 2、1 0 8 を回転駆動させると共に、所定の読取条件に対応するエリア CCD 9 6 A、9 6 B の電荷蓄積時間 t_1 、 t_2 を CCD ドライバ 1 0 2 A、1 0 2 B へ各々設定する。

【0 1 3 8】

これにより、図 1 7 (E) に示すように照明ユニット 9 0 A がスキャナ制御部 1 0 4 により点灯されると、写真フィルム 2 8 の B 層側に I R 光が照射され、写真フィルム 2 8 の B 層から反射した光は図 1 7 (A) に示すようにエリア CCD 9 6 A によって検出され（詳しくは光電変換された電荷が蓄積され）、図 1 7 (B) に示すように反射光量を表す信号としてエリア CCD 9 6 A から出力される。

【0 1 3 9】

また、これと同時に写真フィルム 2 8 を透過した光が図 1 7 (C) に示すようにエリア CCD 9 6 B によって検出され、図 1 7 (D) に示すように透過光量を表す信号としてエリア CCD 9 6 B から出力される。

【0 1 4 0】

透過光及び B 層の反射光の検出が終了すると、図 1 7 (F) に示すように照明ユニット 9 0 B がスキャナ制御部 1 0 4 により点灯され、写真フィルム 2 8 のベース層側に I R 光が照射され、写真フィルム 2 8 の R 層から反射した光は図 1 7 (C) に示すようにエリア CCD 9 6 B によって検出され、図 1 7 (D) に示すように反射光量を表す信号としてエリア CCD 9 6 B から出力される。

【0 1 4 1】

なお、照明ユニット 9 0 A、9 0 B により照射される光の光量及び点灯時間 t_4 、 t_5 、エリア CCD 9 6 A、9 6 B による電荷蓄積時間 t_1 、 t_2 、 t_3 は、後述する制御部 1 4 0 によるセットアップ演算により設定される。

【0 1 4 2】

銀コロイドを用いた黒色のアンチハレーション層は、漂白処理を施さない状態

では広い波長域に吸収を有し、入射または出射する光を減衰させてしまう。写真フィルム 28 にこのようなアンチハレーション層が設けられている場合は、写真フィルム 28 の支持体面側を照射する照明ユニット 90 B の照射光量を、写真フィルム 28 の乳剤面側を照射する照明ユニット 90 A の照射光量よりも大きくする等、フィルム種に応じて、即ち、フィルムの層構成やアンチハレーション層の組成を判別して、支持体面側の照射光量と乳剤面側の照射光量を変えるのが好ましい。銀コロイドを用いたアンチハレーション層の光透過率は約 20 % ~ 50 % であり、支持体面側と乳剤面側とに同じ光量の光を照射すると、支持体面側でのエリア CCD の受光量は乳剤面側のエリア CCD の受光量の 4 % ~ 25 % になる。従って、支持体面側を照射する照明ユニット 90 B の照射光量を、乳剤面側を照射する照明ユニット 90 A の照射光量に対し、例えば 2 倍 ~ 4 倍の大きさにするのが好ましい。

【0143】

B 層による反射光量は、B 層（青感光性層）内に含まれる現像銀の量、すなわち B 層の銀画像量に応じて変化する。従って、B 層による反射光を光電変換することは白黒現像に代えてカラー現像した場合に得られるイエロー色素画像の画像情報を読み取ることに相当する。同様に、R 層（赤感光性層）による反射光を光電変換することはカラー現像した場合に得られるシアン色素画像の画像情報を読み取ることに相当する。また、透過光を光電変換することはカラー現像した場合に得られるイエロー色素画像、緑感光性層内のマゼンタ色素画像、シアン色素画像がミックスされた画像を読み取ることに相当する。従って、青感光性、緑感光性、及び赤感光性の 3 種の写真感光性層の銀画像がそれぞれ読み取られることになる。

【0144】

エリア CCD 96 A, 96 B による画像の読み取りは、銀画像の発生度合いに応じて複数回行ってよい。例えば、画像が読取位置に位置決めされている状態で、照明ユニット 90 A, 90 B を所定時間間隔で交互に点灯させ、同一画像を複数回読み取る。また、複数回読み取る場合には、例えば 60 °C の現像温度で現像処理開始から 10 秒後、20 秒後、40 秒後に画像の読み取りを行うというよ

うに、現像開始から読み取るまでの時間間隔が徐々に長くなるように複数回読み取ることがより好ましい。ただし、少なくとも3分以内に2回以上読み取りを行うことが好ましい。

【0145】

銀画像中の銀濃度は露光量に応じて増加する。銀濃度が低過ぎると画像が読み取れない場合があるほか、銀濃度が高過ぎても画像の読み取りが困難になる。同一銀画像を上記のように複数回読み取り、銀濃度が低い部分については現像が進行した後に読み取った画像データを用い、銀濃度の高い部分については現像初期に読み取ったデータを用いる、というように複数の画像データから合成画像を作成することにより、1回の読み取りデータから画像を形成するよりも良好な画像を得ることができる。

【0146】

また、エリアCCD96Aは、図18に示すように画素ずらしユニット98A上に配置され、該画素ずらしユニット98Aにはピエゾドライバ99により駆動されるピエゾ素子101X、101Yが接続されている。このピエゾドライバ99によりピエゾ素子101X、101Yを図18においてX方向、Y方向に各々振動させることにより画素ずらしユニット98A、すなわちエリアCCD96AをX方向、Y方向へずらすことができる。これにより、例えば1/2画素分ずつX方向、Y方向へ順次エリアCCD96Aを移動させて画像を各々読み取ることにより、4倍の解像度で画像を読み取ることができる。なお、エリアCCD96Bについても同様の構成である。

【0147】

なお、本例では、照明ユニット90A、90Bから同一波長の光（中心波長が約950nmのIR光）が照射される構成としたが、照明ユニット90A、90Bからそれぞれ異なる波長（例えば、850nmと1310nm）の光を照射する構成としてもよい。この場合には、反射光と透過光とを同時に検出することができる。

【0148】

エリアCCD96A、96Bから出力された信号は、アンプ回路128A、1

28Bにより各々増幅され、A/D変換器130A、130Bによって反射光量を表すデジタルデータに各々変換され、相関二重サンプリング回路(CDS)132A、132Bに各々入力される。CDS132A、132Bは、フィードスルー信号のレベルを表すフィードスルーデータ及び各画素毎の信号のレベルを表す画素データを各々サンプリングし、各画素毎に画素データからフィードスルーデータを減算し、演算結果(各CCDセルでの蓄積電荷量に正確に対応するデータ)を、画像データとして画像処理装置22へ順次出力する。

【0149】

CDS132A、132Bから出力された画像データは、明暗補正部134A、134Bに各々入力される。明暗補正部134A、134Bでは、予め定めた暗補正データ及び明補正データにより明暗補正が行われる。

【0150】

明暗補正部134Aは、エリアCCD96Aの光入射側がブラックシャッタ100Aにより遮光されている状態で明暗補正部に入力されたデータ(エリアCCD96Aの各セルの暗出力レベルを表すデータ)を各セル毎に図示しないメモリに暗補正データとして記憶しておき、入力された画像データから、各画素毎に対応するセルの暗出力レベルを減ずることによって暗補正を行う。暗補正データの設定は、例えば装置の始業点検時や予め定めた所定時間毎、スキャン毎に行うが、暗出力レベル変動を補正できる頻度で行うことが望ましい。なお、明暗補正部134Bによる暗補正も上記と同様に行うことができる。

【0151】

また、明暗補正部134Aにより通常のカラール像を行った写真フィルム28に記録された画像の画像データに対して明補正を行う場合には、まず、白色板等の反射率が高いものを用いてエリアCCD96Aにより反射光の読み取りを行い、入力されたデータ(このデータが表す各画素毎の濃度のばらつきは各セルの光電変換特性のばらつき、または光源のムラに起因する)に基づいて各セル毎にゲインを定め、明補正データとして図示しないメモリに記憶しておく。そして、入力された読取対象のコマ画像の画像データを、各セル毎に定めたゲインに応じて各画素毎に補正する。なお、明暗補正部134Bによる明補正も上記と同様に行

うことができる。また、照明ユニット 9 0 A からの透過光を読み取って明補正する場合には、照明ユニット 9 0 A からの光が素抜けの状態では明補正を行う。

【0 1 5 2】

しかしながら、白黒現像を行った写真フィルム 2 8 に記録された画像の画像データに対して明補正を行う場合において、白色板を用いたり、素抜け状態で明補正を行った場合、写真フィルム 2 8 に記録された画像濃度に比べて明るすぎてしまい、適正に明補正を行うことができない。このため、写真フィルム 2 8 の未露光部の濃度を明補正用の基準濃度とし、これに近い反射板又はフィルタが光軸上に位置するようにして明補正を行うことが好ましい。これにより、白黒現像を行った写真フィルム 2 8 の明補正を適正に行うことができる。なお、明補正用の基準濃度の選択は後述する制御部 1 4 0 によるセットアップ演算により行われる。

【0 1 5 3】

また、写真フィルム 2 8 の未露光部が光軸上に位置するようにして明補正を行うようにしてもよい。これにより、明補正用 ND フィルタ 1 0 6 や明補正用反射板 1 1 8 A, 1 1 8 B が不要となり、コストを抑えることができる。この場合、未露光部の読み取りにおいてエリア CCD 9 6 A, 9 6 B の飽和点（リニアリティが取れる状態での最明点）に近くなるように、電荷蓄積時間や光量を設定し、その状態で複数回未露光部の読み取りを行ったときの平均値を明補正データとして図示しないメモリに記憶する。なお、高 S/N での読み取りを行う場合には、コマ毎にプレスキャンを行い、そのコマの最明点を用いて電荷蓄積時間や光量を設定してもよいし、未露光部の読み取りデータに基づいて電荷蓄積時間や光量を設定し、1 回目のスキャンによりオーバー露光ネガであると判断される場合にはさらに明るい条件（蓄積時間を長くする、光量を増加させる）で再度スキャンしてもよい。明暗補正部 1 3 4 A, 1 3 4 B で明暗補正処理が施された画像データは、画像処理装置 2 2 へ各々出力される。

【0 1 5 4】

画像処理装置 2 2 は、図 1 に示すように、フレームメモリ 1 3 6、画像処理部 1 3 8、及び制御部 1 4 0 を備えている。フレームメモリは各フレームのコマ画

像の画像データを記憶可能な容量を有しており、フィルムスキャナ 2 0 から入力された画像データはフレームメモリ 1 3 6 に記憶される。フレームメモリ 1 3 6 に入力された画像データは、画像処理部 1 3 8 により画像処理が施される。

【 0 1 5 5 】

画像処理部 1 3 8 は、制御部 1 4 0 によって各画像毎に決定されて通知された処理条件に従って種々の画像処理を行う。

【 0 1 5 6 】

制御部 1 4 0 は、CPU 1 4 2、ROM 1 4 4（例えば記憶内容を書換え可能な ROM）、RAM 1 4 6、入出力ポート（I/O）1 4 8、ハードディスク 1 5 0、キーボード 1 5 2、マウス 1 5 4、及びモニタ 1 5 6 を備え、これらがバスを介して互いに接続されて構成されている。制御部 1 4 0 の CPU 1 4 2 は、フレームメモリ 1 3 6 から入力された基準露光部の読み取りデータに基づいて、画像処理部 1 3 8 において行われる各種の画像処理のパラメータを演算（セットアップ演算）し、画像処理部 1 3 8 へ出力する。この演算は、以下のようにして行う。

【 0 1 5 7 】

混色基準露光部 3 2 の R 単色露光領域の反射光の読み取りデータと、R 単色露光領域の透過光の読み取りデータとから、R の反射濃度から R の透過濃度へ変換する変換特性 f_1 を求める。各露光領域は前述したように写真フィルム 2 8 の搬送方向上流側から徐々に露光量が大きくなっているため、各露光領域の低濃度から高濃度のデータが得られる。従って、変換特性 f_1 は、例えば透過光の読み取りデータから反射光の読み取りデータを除算した値を各濃度域毎に演算することにより、R の反射濃度から R の透過濃度へ変換するための変換曲線を求めることができる。ここで、R の反射濃度を D_{HR} 、R の透過濃度を D_{TR} とした場合、 $D_{TR} = f_1 (D_{HR})$ である。

【 0 1 5 8 】

同様にして、CPU 1 4 2 は、基準露光部 3 2 の B 単色露光領域の反射光の読み取りデータと、B 単色露光領域の透過光の読み取りデータとから、B の反射濃度から B の透過濃度へ変換する変換特性 f_2 を求める。ここで、B の反射濃度を

D_{HB} 、Bの透過濃度を D_{TB} とした場合、 $D_{TB} = f_2(D_{HB})$ である。

【0159】

制御部140は、この求めた変換特性 f_1 、 f_2 のデータを画像処理部138のLUT（ルックアップテーブル）158に出力する。LUT158では、入力されたR画像、B画像の読み取りデータを各々 \log 変換して反射濃度データに変換し、変換した反射濃度データを変換特性 f_1 、 f_2 により透過濃度データに変換する。このように変換特性を求めて透過濃度に変換するのは、中間層濃度域では層内を光が2度通過することから反射濃度は透過濃度の約2倍になり、高濃度域では濃度が飽和する等、反射濃度と透過濃度とが非線形な関係にあるため反射読み取りと透過読み取りを混在させた場合にグレイバランス等を適正に補正することができなくなるためである。

【0160】

一方、G層の透過読み取りデータ D_{TG} は、R、G、B各層合計の透過濃度データに含まれているため、R、G、B各層合計の透過読み取りデータを D_{TRGB} とした場合、 $D_{TG} = D_{TRGB} - D_{TR} - D_{TB}$ で表すことができる。この演算は、MTX（マトリクス）回路160により演算される。

【0161】

G単色露光領域におけるベース側から読み取ったR層の反射濃度、及び乳剤面側から読み取ったB層の反射濃度は、混色がないと仮定した場合には、その値は零となる。これは、G単色露光領域のR層、B層には現像銀が存在しないためR層、B層は全く反射しないと考えられるからである。しかしながら、R層、B層の反射読み取りデータは、下層（本実施の形態の場合G層）の影響を受けるため混色を生じており、このままでは濁った色再現となってしまう。同様に、R単色露光領域におけるB層の反射濃度、G層の透過濃度、B単色露光領域におけるR層、G層の透過濃度は、混色がないと仮定した場合には、その値は零となる。しかしながら、実際には前述したように各層は他の層の影響を受けるため混色が生ずる。

【0162】

そこで、各単色露光領域における各層の透過濃度を求めることにより、以下に

説明するようにして混色の影響をなくす。まず、i 色における j 色の混色度合いを表す混色係数 a_{ij} を演算する。ただし、 $i, j = 1, 2, 3$ であり、1 は R、2 は G、3 は B を各々表す。

【0 1 6 3】

混色がない場合の R、G、B の透過濃度のデータを R、G、B とした場合、混色があるときの R、G、B の透過濃度のデータ R' 、 G' 、 B' は次の (1) 式で示される。

【0 1 6 4】

【数 1】

$$\begin{aligned} R' &= R + a_{12} \cdot G + a_{13} \cdot B \\ G' &= a_{21} \cdot R + G + a_{23} \cdot B \\ B' &= a_{31} \cdot R + a_{32} \cdot G + B \quad \dots (1) \end{aligned}$$

【0 1 6 5】

【数 2】

$$\begin{pmatrix} R' \\ G' \\ B' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & 1 & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R \\ G \\ B \end{pmatrix} \quad \dots (2)$$

【0 1 6 6】

ここで、混色係数 a_{12} 、 a_{32} は、G 単色露光領域における R 層の透過濃度 D_{TR} 及び B 層の透過濃度 D_{TB} から求めることができ、同様に、混色係数 a_{13} 、 a_{23} は、B 単色露光領域における R 層の透過濃度 D_{TR} 及び G 層の透過濃度 D_{TG} から求めることができ、混色係数 a_{21} 、 a_{31} は、R 単色露光領域における G 層の透過濃度 D_{TG} 及び B 層の透過濃度 D_{TB} から求めることができる。

【0 1 6 7】

CPU 1 4 2 は、上記の混色係数で構成される (2) 式の逆行列を計算して色補正係数を求め、MTX 回路 1 6 0 へ出力する。

【0 1 6 8】

また、RGB単色露光を行わずに、任意のカラーチャートを予めフィルムに露光しておき、その読み取りデータと色再現目標値とから色補正係数を最小二乗法等で最適化して求めるようにしてもよい。すなわち、市販のカラーネガフィルムを用い、同じカメラで同じ被写体を連写することにより、複数（例えば、2コマ）の同じ絵柄の潜像を形成した未現像フィルムを用意し、1つのコマは白黒現像液で現像し、現像後、漂白、定着、及び水洗を行うことなく乾燥して白黒現像フィルムを得る。もう1つのコマはカラー現像液で現像し、現像後、漂白、定着、水洗、及び乾燥を行いカラー現像フィルムを得る。このカラー現像フィルムの画像を目標画像として色補正係数を求める。

【0169】

別途設けられたフィルムスキャナで白黒現像フィルムに記録された画像を3方向から読み取る。すなわち、白黒現像したフィルムの乳剤層側及び支持体側に光（本実施の形態ではIR光）を照射し、各々から反射された光により上層（B層）の写真感光性層及び下層（R層）の写真感光性層の反射画像を各々読み取り、白黒現像したフィルムを透過した光によりB層の写真感光性層、R層の写真感光性層、及び中間層（G層）の写真感光性層の画像の各々を合成した透過画像を読み取る。B層の反射画像及びR層の反射画像とRGB層の透過画像それぞれの画像データ F_r 、 B_r 、 T を取り出し、3枚の画像が重ね合わされるように画素座標の修正を行う。特に、R層の反射画像は読み込み時に反転しているため、左右反転させて重ね合わされるようにする。画像の重ね合わせは、画像中に基準点を定め、該基準点の座標が一致するように各画像を回転変換、平行移動させることにより行う。フィルムスキャナから取り出され重ね合わされるように座標変換されたデータ F_r 、 B_r 、 T は、グレースケールをリニアに変換するための変換器でそれぞれ線形変換されて、回帰演算装置にデータ F_r' 、 B_r' 、 T' として入力される。

【0170】

また、同じ感度のフィルムスキャナでカラー現像フィルムの各感光層に記録された画像を透過画像として3色に色分解して読み取る。読み取られたデータ R 、 G 、 B は、変換器でそれぞれ線形変換されて、回帰演算装置に目標値であるデー

タ R' , G' , B' として入力される。

【0 1 7 1】

回帰演算装置では、線形変換された3層のデータ $F r'$, $B r'$, T' を目標値 R' , G' , B' に一致させるために回帰分析を行いパラメータを演算する。白黒現像フィルムから読み取ったデータ $F r'$, $B r'$, T' は色成分 (RGB 成分) に分離されていないので、これによりカラー現像フィルムに記録された画像の色を基準にして色成分に分離する処理が行われる。

【0 1 7 2】

即ち、回帰演算装置では、 R 、 G 、 B の3色の各々について、以下の式に示すように10個のパラメータ $a_{i0} \sim a_{i9}$ (ただし $i = 1, 2, 3$ であり、1は R 、2は G 、3は B を表す) を用意し、 $F r'$, $B r'$, T' を目標値 R' , G' , B' に変換するための 3×10 のマトリックスのパラメータを統計演算で求める。これにより、色補正係数として 3×10 行列式が得られる。

【0 1 7 3】

【数 3】

$$\begin{pmatrix} R' \\ G' \\ B' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{10} & a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} & a_{15} & a_{16} & a_{17} & a_{18} & a_{19} \\ a_{20} & a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} & a_{25} & a_{26} & a_{27} & a_{28} & a_{29} \\ a_{30} & a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} & a_{35} & a_{36} & a_{37} & a_{38} & a_{39} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B r' \\ T' \\ F r' \\ B r' * B r' \\ T' * T' \\ F r' * F r' \\ B r' * T' \\ T' * F r' \\ F r' * B r' \\ 1 \end{pmatrix} \dots (3)$$

【0 1 7 4】

この (3) 式は以下のように表される。

【0 1 7 5】

【数 4】

$$\begin{aligned}
 R' &= a_{10} * Br' + a_{11} * T' + a_{12} * Fr' \\
 &\quad + a_{13} * Br' * Br' + a_{14} * T' * T' + a_{15} * Fr' * Fr' \\
 &\quad + a_{16} * Br' * T' + a_{17} * T' * Fr' + a_{18} * Fr' * Br' \\
 &\quad + a_{19} \\
 G' &= a_{20} * Br' + a_{21} * T' + a_{22} * Fr' \\
 &\quad + a_{23} * Br' * Br' + a_{24} * T' * T' + a_{25} * Fr' * Fr' \\
 &\quad + a_{26} * Br' * T' + a_{27} * T' * Fr' + a_{28} * Fr' * Br' \\
 &\quad + a_{29} \\
 B' &= a_{30} * Br' + a_{31} * T' + a_{32} * Fr' \\
 &\quad + a_{33} * Br' * Br' + a_{34} * T' * T' + a_{35} * Fr' * Fr' \\
 &\quad + a_{36} * Br' * T' + a_{37} * T' * Fr' + a_{38} * Fr' * Br' \\
 &\quad + a_{39}
 \end{aligned}$$

【0 1 7 6】

なお、上記の例ではパラメータマトリックスのサイズを 3×10 行列としたが、 3×3 行列や 3×9 行列であってもよい。

【0 1 7 7】

MTX回路 1 6 0 では、上記のいずれかの方法で求めた色補正係数を用いて混色のない R, G, B の各データを演算し、LUT 1 6 2 へ出力する。LUT 1 6 2 では、グレイバランスの補正及びコントラストの補正を行う。CPU 1 4 2 では、このグレイバランスの補正、コントラストの補正を行うためのパラメータを決定する。

【0 1 7 8】

すなわち、基準露光領域 3 2 のグレイ露光領域の読み取りデータと、予め定めた目標のグレイ濃度とから変換特性 f_3 を求める。但し、一般の写真撮影では様々な色温度の光源により撮影されているため、基準露光領域 3 2 のグレイ露光領域の読み取りデータからグレイバランスを十分に補正することはできない。このため、コマ毎に撮影光源の光源補正係数を推定し、LUT 1 6 2 へ出力する。すなわち、LUT 1 6 2 では、この変換特性 f_3 を階調変換特性の基準としてグレイ

イバランスの補正を行い、さらに光源補正係数による補正を行うことにより階調バランスの補正を行う。また、白黒現像のコントラストは基準カラー現像のコントラストと異なっているため、それを補正するためのコントラスト補正を行う。

【0179】

グレイバランスの補正、コントラストの補正が行われた画像データは、拡縮部 1 6 4 により所定の倍率に拡縮され、自動覆い焼き部 1 6 6 により覆い焼き処理が施され、シャープネス強調部 1 6 8 によりシャープネス強調処理が施される。なお、シャープネス強調処理は、低周波成分を除去し、高周波成分のみに基づいて行ってもよい。

【0180】

このようにして画像処理が施された画像データは、3 D (3 次元) L U T 色変換部 1 7 0 によりモニタ 1 5 4 に表示するための画像データに変換されると共に、3 D L U T 変換部 1 7 2 によりプリンタ部 2 4 において印画紙にプリントするための画像データに変換される。

【0181】

プリンタ部 2 4 は、例えば画像メモリ、R、G、B のレーザ光源、該レーザ光源の作動を制御するレーザドライバ等を含んで構成されている（何れも図示省略）。画像処理装置 2 2 から入力された記録用画像データは画像メモリに一旦記憶された後に読み出され、レーザ光源から射出される R、G、B のレーザ光の変調に用いられる。レーザ光源から射出されたレーザ光は、ポリゴンミラー、 $f \theta$ レンズを介して印画紙上を走査され、印画紙に画像が露光記録される。画像が露光記録された印画紙は、プロセッサ部 2 6 へ送られて発色現像、漂白定着、水洗、乾燥の各処理が施される。これにより、印画紙に露光記録された画像が可視化される。

【0182】

なお、上記では白黒現像により銀画像を形成する例について説明したが、銀画像は、実質的に銀画像であれば色素画像情報が含まれていてもよく、画像濃度の 6 0 % 以上が現像銀に由来するものであればよい。したがって、カラーフィルムをカラー現像した色素情報を含む銀画像であってもよい。

【0183】

カラーフィルムをカラー現像した場合には、色素情報を含む銀画像は、赤外光を用いて色素画像を読み取らないで銀画像のみ読み取るようにすることができるが、上層の写真感光性層内の銀画像に含まれる色素と補色の光を上層の写真感光性層に照射する上層用光源と、下層の写真感光性層内の銀画像に含まれる色素と補色の光を下層の写真感光性層側に照射する下層用光源と、中間層の写真感光性層内の銀画像に含まれる色素と補色の光を上層の写真感光性層側または下層の写真感光性層側に照射する中間層用光源と、カラー写真フィルムの上層及び下層から反射された光、前記カラー写真フィルムを透過した光により画像情報を読み取る読取センサと、を設けて色素画像を読み取るようにしてもよい。具体的には、R光を用い反射光を検出することにより赤感光性層内のシアン色素画像と銀画像とに関する画像情報が得られ、G光を用いて透過光を検出することにより緑感光性層内のマゼンタ色素画像と銀画像とに関する画像情報を含む画像情報が得られ、B光を用い反射光を検出することにより青感光性層内のイエロー色素画像と銀画像とに関する画像情報が得られる。

【0184】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1)

平均分子量15000のゼラチン0.37g、酸化処理ゼラチン0.37g、及び臭化カリウム0.7gを含む蒸留水930mlを反応容器中に入れ、40℃に昇温した。この溶液に強く攪拌しながら硝酸銀0.34gを含む水溶液30mlと臭化カリウム0.24gを含む水溶液30mlとを20秒間で添加した。添加終了後1分間40℃に保った後、反応溶液の温度を75℃に上昇させ熟成した。アミノ基をトリメリット酸で修飾したゼラチン27.0gを蒸留水200mlと共に加えた後、硝酸銀23.36gを含む水溶液100mlと臭化カリウム16.37gを含む水溶液80mlとを添加流量を加速しながら36分間にわたって添加した。添加終了後2分間63℃に保った後、反応液の温度を45℃に下降させた。次の

で、硝酸銀 83.2 g を含む水溶液 250 ml と沃化カリウムを臭化カリウムとのモル比 3 : 97 で含む水溶液（臭化カリウムの濃度 26 %）とを添加流量を加速しながら、かつ反応後の銀電位が飽和カロメル電極に対して -50 mV となるように 60 分間で添加した。さらに硝酸銀 18.7 g を含む水溶液 75 ml と臭化カリウムの 21.9 % 水溶液とを 10 分間にわたって、かつ反応液の銀電位が飽和カロメル電極に対して 0 mV となるように添加した。添加終了後 1 分間 75℃ に保った後、反応液の温度を 40℃ に下降させた。次いで、p-沃化アセトアミドベンゼンスルホン酸ナトリウム-水塩 10.5 g を含む水溶液 100 ml を添加し、反応液の pH を 9.0 に調整した。次いで、亜硫酸ナトリウム 4.3 g を含む水溶液 50 ml を添加した。添加終了後、40℃ で 3 分間保った後、反応液の温度を 55℃ に昇温した。反応液の pH を 5.8 に調整した後、ベンゼンチオスルフィン酸ナトリウム 0.8 mg、ヘキサクロロイリジウム (IV) 酸カリウム 0.04 mg 及び臭化カリウム 5.5 g を加え、55℃ で 1 分間保った後、さらに硝酸銀 44.3 g を含む水溶液 180 ml と臭化カリウム 34.0 g、ヘキサシアノ鉄 (II) 酸カリウム 8.9 mg を含む水溶液 160 ml とを 30 分間にわたって添加した。温度を下げ、定法に従って脱塩を行った。脱塩終了後、ゼラチンを 7 重量% となるように添加し、pH を 6.2 に調整した。

【0185】

得られた乳剤は球相当の直径で表した平均粒子サイズ 1.29 μm 、粒子サイズ分布の変動係数 19 %、平均粒子厚み 0.13 μm 、平均アスペクト比が 25.4 の六角平板状粒子よりなる乳剤であった。この乳剤を乳剤 A とした。

【0186】

乳剤 A とは、粒子形成時に最初に添加する硝酸銀と臭化カリウムの量を変え、形成される核の個数を変えることで、球相当の直径で表した平均粒子サイズ 0.85 μm 、平均粒子厚み 0.11 μm 、平均アスペクト比が 17.5 の六角平板状粒子よりなる乳剤 B、および、球相当の直径で表した平均粒子サイズ 0.52 μm 、平均粒子厚み 0.09 μm 、平均アスペクト比が 11.3 の六角平板状粒子よりなる乳剤 C を調整した。ただし、ヘキサクロロイリジウム (IV) 酸カリウムおよびヘキサシアノ鉄 (II) 酸カリウムの添加量は粒子体積に反比例させて、

p-沃化アセトアミドベンゼンスルホン酸ナトリウム-水塩の添加量は粒子の周長に比例させて変化させた。

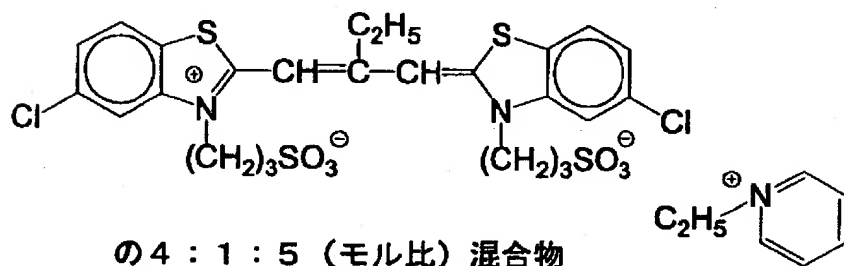
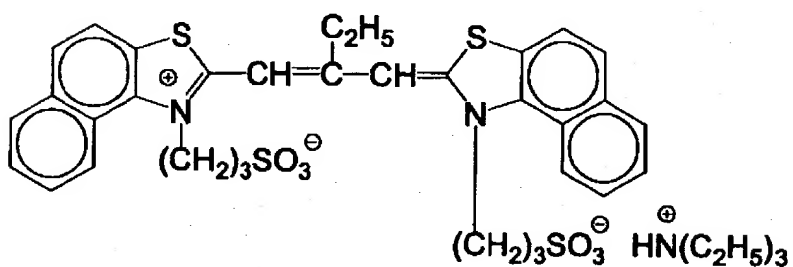
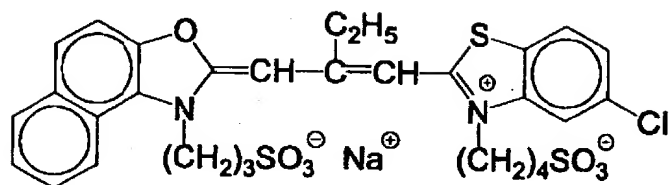
【0 1 8 7】

乳剤Aに40℃で沃化カリウム1%水溶液5.6ml添加してから、下記の赤感性分光増感色素 4.4×10^{-4} mol、化合物I、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、及びモノ(ペンタフルオロフェニル)ジフェニルホスフィンセレニドを添加して分光増感および化学増感を施した。化学増感終了後、安定剤Sを添加した。このとき、化学増感剤の量は乳剤の化学増感の程度が最適になるように調節した。得られた分光増感および化学増感済みの乳剤を赤感性乳剤Arとした。乳剤B及び乳剤Cについても、同様に分光増感および化学増感を施し、乳剤Br及び乳剤Crを得た。ただし、分光増感色素の添加量は粒子表面積に比例して変化させ、化学増感剤の量は乳剤の化学増感の程度が最適になるように調節した。

【0 1 8 8】

【化 2 3】

赤感光性増感色素

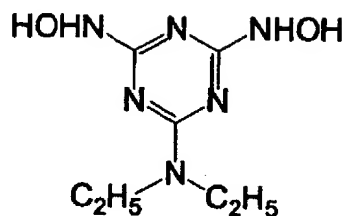


の 4 : 1 : 5 (モル比) 混合物

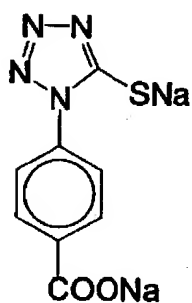
【 0 1 8 9 】

【化 24】

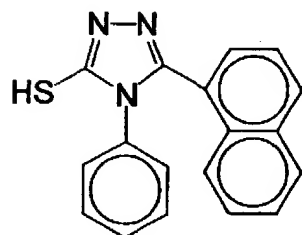
化合物 I



安定剤 S (下記の混合物)



乳剤 A-1 に対して $2 \times 10^{-4} \text{ mol / mol Ag}$



$8 \times 10^{-5} \text{ mol / mol Ag}$

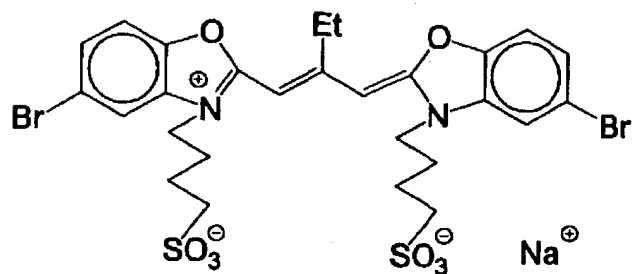
【0190】

同様に分光増感色素を変えることで、緑感性乳剤 Ag、Bg、及び Cg、青感性乳剤 Ab、Bb、及び Cb を調整した。

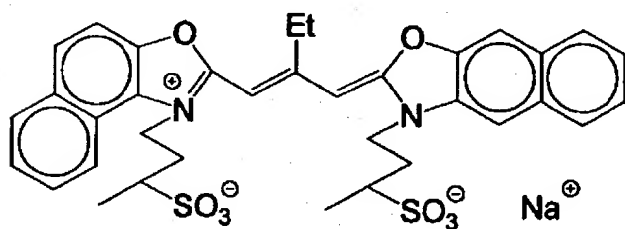
【0191】

【化 2 5】

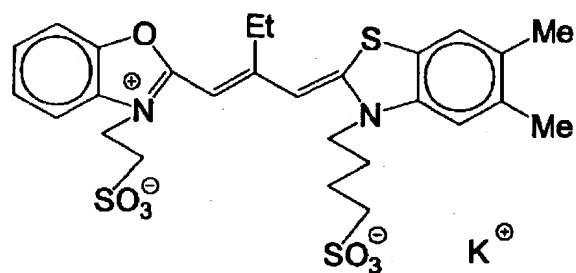
緑感性乳剤用増感色素Ⅰ



緑感性乳剤用増感色素Ⅱ



緑感性乳剤用増感色素Ⅲ

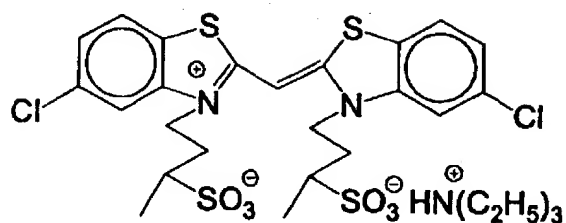


上記の 7 5 : 1 8 : 7 (モル比) 混合物

【0 1 9 2】

【化 26】

青感性増感色素



【0193】

次に、塩基プレカーサーとして用いる水酸化亜鉛の分散物を調製した。一次粒子の粒子サイズが $0.2\mu\text{m}$ の水酸化亜鉛の粉末 31g 、分散剤としてカルボキシメチルセルロース 1.6g およびポリアクリル酸ソーダ 0.4g 、石灰処理オセインゼラチン 8.5g 、水 158.5ml を混合し、この混合物をガラスビーズを用いたミルで1時間分散した。分散後、ガラスビーズを濾別し、水酸化亜鉛の分散物 188g を得た。

【0194】

さらに、カプラーおよび内蔵現像主薬を含有する乳化分散物を調整した。

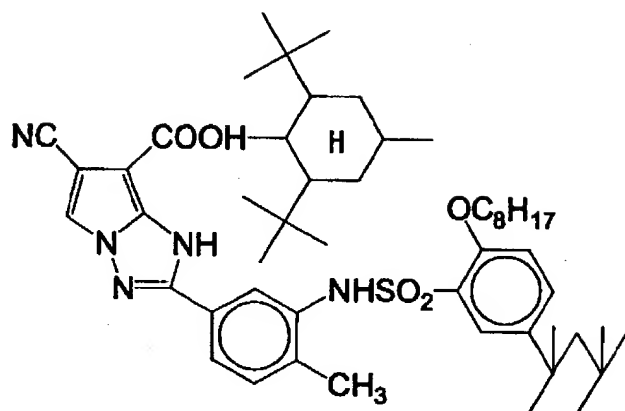
【0195】

まず、シアンカプラーと内蔵現像主薬とを含有する乳化分散物を以下のように調整した。シアンカプラー(a) 10.78g 、現像主薬(b) 8.14g 、現像主薬(c) 1.05g 、被り防止剤(d) 0.15g 、高沸点有機溶媒(e) 8.27g 、および酢酸エチル 38.0ml を 60°C で溶解した。石灰処理ゼラチン 12.2g およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(f) 0.8g を溶解した水溶液 150g 中に先の溶液を混合し、ディゾルバー攪拌機を用いて $10,000$ 回転で 20 分間かけて乳化分散した。分散後、全量が 300g となるように蒸留水を加え、 2000 回転で 10 分間混合した。

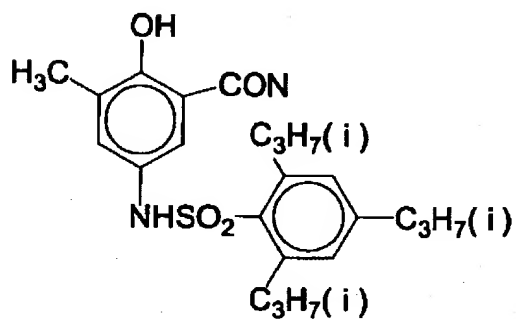
【0196】

【化 27】

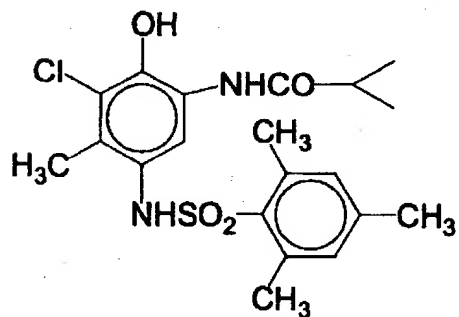
シアンカプラー (a)



現像主薬 (b)



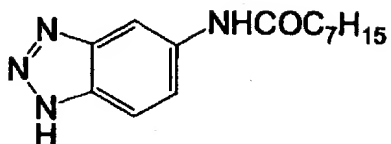
現像主薬 (c)



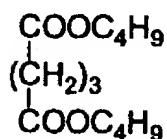
【0197】

【化 28】

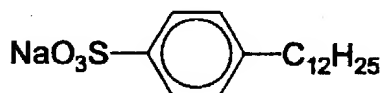
被り防止剤 (d)



高沸点有機溶媒 (e)



界面活性剤 (f)



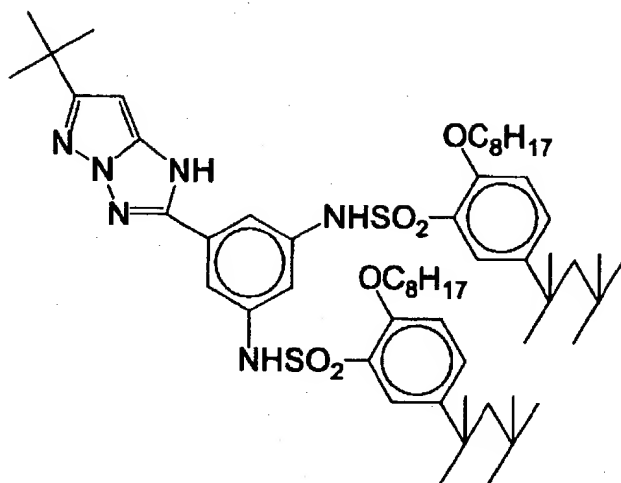
【0198】

続いて、マゼンタカプラーと内蔵現像主薬とを含有する乳化分散物を以下のよう
に調整した。マゼンタカプラー (q) 7.65 g、マゼンタカプラー (r) 1
.12 g、現像主薬 (b) 8.13 g、現像主薬 (c) 1.05 g、被り防止剤
(d) 0.11 g、高沸点有機溶媒 (e) 7.52 g、および酢酸エチル 38.
0 ml を 60℃ で溶解した。石灰処理ゼラチン 12.2 g およびドデシルベンゼ
ンスルホン酸ナトリウム 0.8 g を溶解した水溶液 150 g 中に先の溶液を混合
し、ディゾルバー攪拌機を用いて 10,000 回転で 20 分間かけて乳化分散し
た。分散後、全量が 300 g となるように蒸留水を加え、2000 回転で 10 分
間混合した。

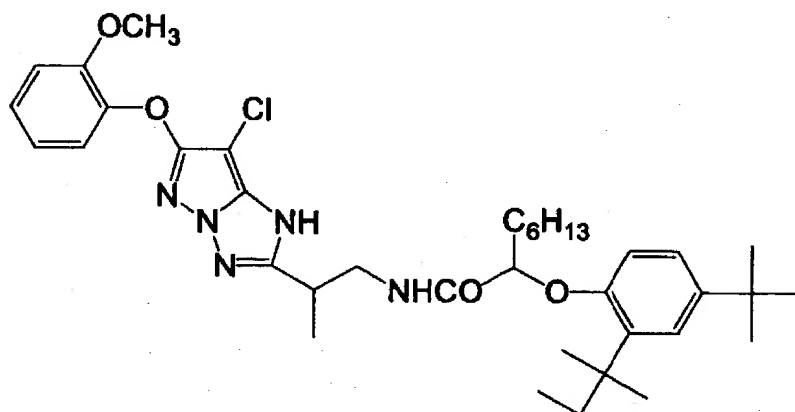
【0199】

【化 2 9】

マゼンタカプラー (q)



マゼンタカプラー (r)



【0 2 0 0】

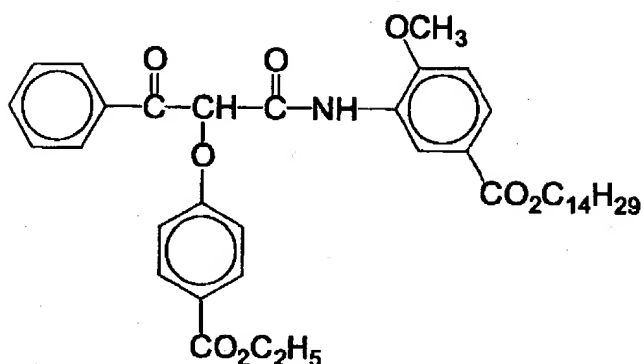
さらに、イエローカプラーと内蔵現像主薬とを含有する乳化分散物を以下のよう
に調整した。イエローカプラー (m) 8.95 g、現像主薬 (n) 7.26 g
、現像主薬 (c) 1.47 g、被り防止剤 (d) 0.17 g、被り防止剤 (o)
0.28 g、高沸点有機溶媒 (p) 18.29 g、および酢酸エチル 50 ml を
60℃で溶解した。石灰処理ゼラチン 18.0 g およびドデシルベンゼンスルホ
ン酸ナトリウム 0.8 g を溶解した水溶液 200 g 中に先の溶液を混合し、ディ
ゾルバー攪拌機を用いて 10,000 回転で 20 分間かけて乳化分散した。分散

後、全量が300gとなるように蒸留水を加え、2000回転で10分間混合した。

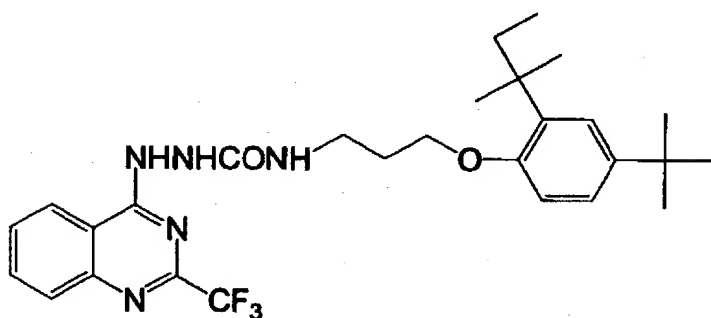
【0201】

【化30】

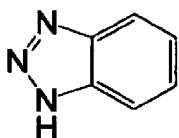
イエローカプラー (m)



現像主薬 (n)



被り防止剤 (o)



高沸点有機溶媒 (p)



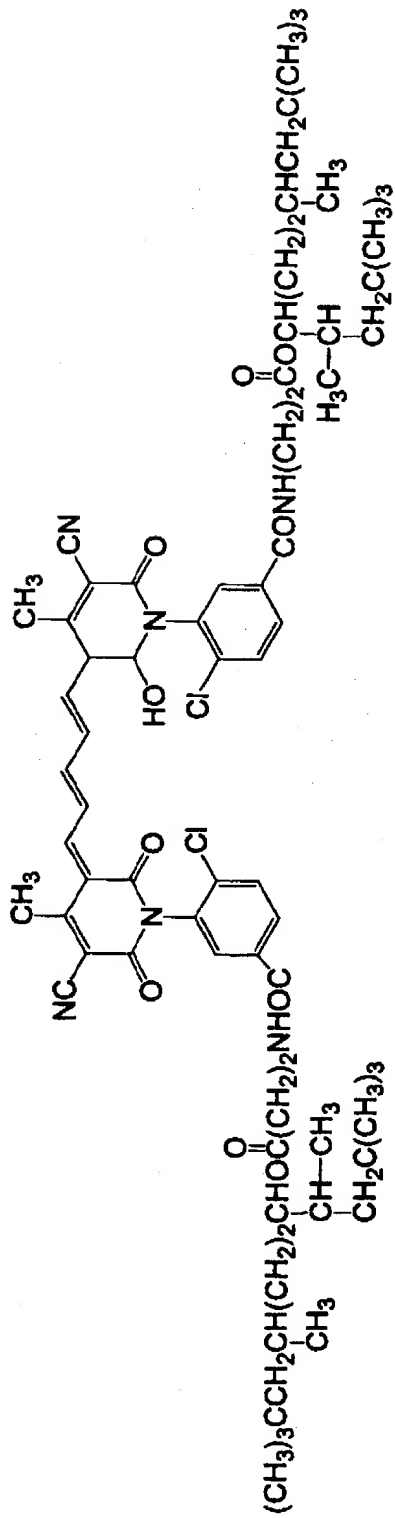
【0202】

さらに、ハレーション防止層として着色するための染料の分散物も同様に調整した。各染料と、それを分散するのに用いた高沸点有機溶媒とを下記に示す。

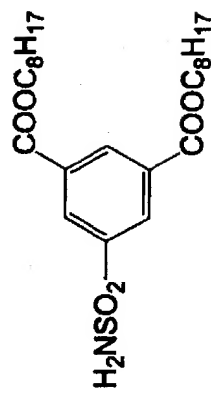
【0203】

【化 3 1】

シアニ染料 (B)



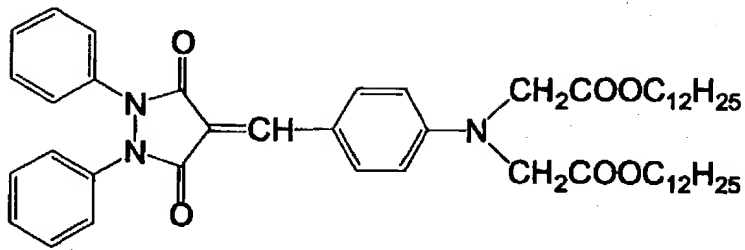
(4) 煤塊數年不腐蝕



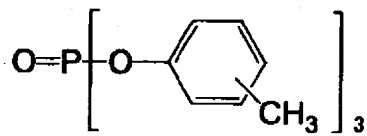
【 0 2 0 4 】

【化 3 2】

イエロー染料 (t)

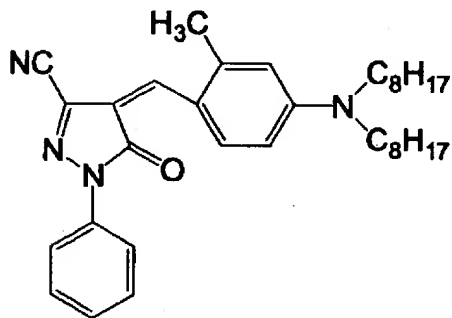


高沸点有機溶媒 (u)

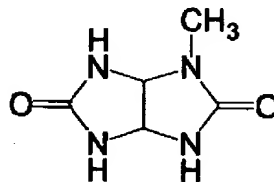


味の素エンパラ K 6 5 の 1 : 1 混合物

マゼンタ染料 (v)



ホルマリンスカベンジャ (s)



【0 2 0 5】

これらの分散物と、先に調製したハロゲン化銀乳剤を組み合わせる表 1 ~ 5 に示す組成で支持体上に塗布して多層写真感光材料を作成し、試料 1 0 1 とした。

【0 2 0 6】

【表 1】

層名	構成素材	試料101
保護層	石灰処理ゼラチン	914
	マツト剤(シリカ)	50
	界面活性剤(i)	30
	界面活性剤(j)	40
	水溶性ポリマー(k)	15
	硬膜剤(l)	110
中間層	石灰処理ゼラチン	461
	界面活性剤(j)	5
	水酸化亜鉛	340
	ホルマリンスカベンジャ(s)	300
	水溶性ポリマー(k)	15
イエロー発色層 (高感度層)	石灰処理ゼラチン	1750
	乳剤(塗布銀量換算)	Ab
		525
	イエローカブラー(m)	298
	現像主薬(n)	242
	現像主薬(c)	50
	被り防止剤(d)	5.8
	被り防止剤(o)	9.5
	高沸点有機溶媒(p)	500
	界面活性剤(f)	27
	水溶性ポリマー(k)	1

【0 2 0 7】

【表 2】

表 1 のつづき

層名	構成素材	試料101
イエロー発色層 (中感度層)	石灰処理ゼラチン	1400
	乳剤(塗布銀量換算)	Bb
		211
	イエローカプラー(m)	277
	現像主薬(n)	225
	現像主薬(c)	46
	被り防止剤(d)	5.3
	被り防止剤(o)	8.8
	高沸点有機溶媒(p)	566
	界面活性剤(f)	25
	水溶性ポリマー(k)	2
イエロー発色層 (低感度層)	石灰処理ゼラチン	1400
	乳剤(塗布銀量換算)	Cb
		250
	イエローカプラー(m)	277
	現像主薬(n)	225
	現像主薬(c)	46
	被り防止剤(d)	5.3
	被り防止剤(o)	8.8
	高沸点有機溶媒(p)	566
	界面活性剤(f)	25
	水溶性ポリマー(k)	2
中間層 (イエローフィルター層)	石灰処理ゼラチン	560
	界面活性剤(f)	15
	界面活性剤(j)	24
	染料(t)	85
	高沸点有機溶媒(u)	85
	水酸化亜鉛	125
	水溶性ポリマー(k)	15

【0 2 0 8】

【表 3】

表 1 の つ づ き

層名	構成素材	試料101
マゼンタ発色層 (高感度層)	石灰処理ゼラチン	781
	乳剤(塗布銀量換算)	Ag
		892
	マゼンタカプラー(q)	80
	マゼンタカプラー(r)	12
	現像主薬(b)	85
	現像主薬(c)	11
	被り防止剤(d)	1.2
	高沸点有機溶媒(e)	79
	界面活性剤(f)	8
	水溶性ポリマー(k)	8
マゼンタ発色層 (中感度層)	石灰処理ゼラチン	659
	乳剤	Bg
		669
	マゼンタカプラー(q)	103
	マゼンタカプラー(r)	15
	現像主薬(b)	110
	現像主薬(c)	14
	被り防止剤(d)	1.5
	高沸点有機溶媒(e)	102
	界面活性剤(f)	11
	水溶性ポリマー(k)	14
マゼンタ発色層 (低感度層)	石灰処理ゼラチン	711
	乳剤	Cg
		235
	マゼンタカプラー(q)	274
	マゼンタカプラー(r)	40
	現像主薬(b)	291
	現像主薬(c)	38
	被り防止剤(d)	3.9
	高沸点有機溶媒(e)	269
	界面活性剤(f)	29
	水溶性ポリマー(k)	14

【0209】

【表4】

表1のつづき

層名	構成素材	試料101
中間層 (マゼンタフィルター層)	石灰処理ゼラチン	850
	界面活性剤(f)	15
	界面活性剤(j)	24
	染料(v)	200
	高沸点有機溶媒(h)	200
	ホルマリンスカベンジャ(s)	300
	水酸化亜鉛	2028
	水溶性ポリマー(k)	15
シアン発色層 (高感度層)	石灰処理ゼラチン	842
	乳剤	Ar
		1040
	シアンカプラー(a)	64
	現像主薬(b)	75
	現像主薬(c)	6
	被り防止剤(d)	0.9
	高沸点有機溶媒(e)	49
	界面活性剤(f)	5
	水溶性ポリマー(k)	18
シアン発色層 (中感度層)	石灰処理ゼラチン	475
	乳剤	Br
		602
	シアンカプラー(a)	134
	現像主薬(b)	102
	現像主薬(c)	13
	被り防止剤(d)	1.9
	高沸点有機溶媒(e)	103
	界面活性剤(f)	10
	水溶性ポリマー(k)	15

【0210】

【表 5】

表 1 のつづき

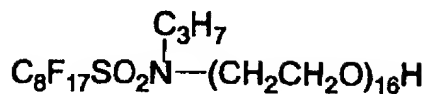
層名	構成素材	試料101
シアン発色層 (低感度層)	石灰処理ゼラチン	825
	乳剤(塗布銀量換算)	Cr
		447
	シアンカプラー(a)	234
	現像主薬(b)	179
	現像主薬(c)	23
	被り防止剤(d)	3.3
	高沸点有機溶媒(e)	179
	界面活性剤(f)	17
	水溶性ポリマー(k)	10
ハレーション防止層	石灰処理ゼラチン	440
	界面活性剤(f)	14
	染料(g)	260
	高沸点有機溶媒(h)	260
	水溶性ポリマー(k)	15
透明PETベース(96 μ)		

* 数字は塗布量(mg/m²)を表す

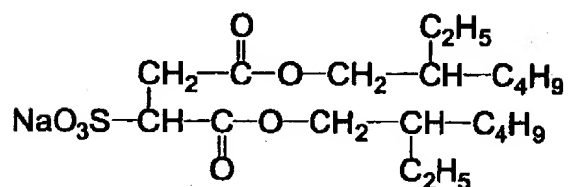
【 0 2 1 1 】

【化 3 3】

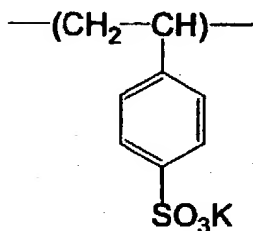
界面活性剤 (i)



界面活性剤 (j)



水溶性ポリマー (k)



硬膜剤 (l)



【0 2 1 2】

試料 1 0 1 とは、各層に用いた乳化分散物からカラーカプラーを除去したことのみが異なる多層写真感光材料を作成し、試料 1 0 2 とした。また、試料 1 0 1 とは、各層に用いた乳化分散物から内蔵現像主薬を除去したことのみが異なる多層写真感光材料を作成し、試料 1 0 3 とした。さらに、試料 1 0 3 とは、中間層に用いた水酸化亜鉛の分散物を除去したことのみが異なる多層写真感光材料を作成し、試料 1 0 4 とした。

【0213】

さらに、表6および表7に示すような処理材料P-1およびP-2を作成した

【0214】

【表6】

処理材料P-1の構成

層構成	添加素材	添加量(mg/m ²)
第4層 保護層	酸処理ゼラチン	220
	水溶性ポリマー(y)	60
	水溶性ポリマー(w)	200
	添加剤(x)	80
	硝酸カリウム	16
	マツト剤(z)	10
	界面活性剤(r)	7
	界面活性剤(aa)	7
	界面活性剤(ab)	10
第3層 中間層	石灰処理ゼラチン	240
	水溶性ポリマー(w)	24
	硬膜剤(ac)	180
	界面活性剤(f)	9
第2層 塩基発生層	石灰処理ゼラチン	2100
	水溶性ポリマー(w)	360
	水溶性ポリマー(ad)	700
	水溶性ポリマー(ae)	600
	高沸点有機溶媒(af)	2120
	添加剤(ag)	20
	ピコリン酸グアニジン	2613
	キノリン酸カリウム	225
	キノリン酸ナトリウム	192
	界面活性剤(r)	24
第1層 下塗り層	石灰処理ゼラチン	247
	水溶性ポリマー(y)	12
	界面活性剤(f)	14
	硬膜剤(ac)	178
透明支持体(63 μm)		

【0 2 1 5】

【表 7】

処理材料P-2の構成

層構成	添加素材	添加量(mg/m ²)
第5層 保護層	酸化処理ゼラチン	490
	マツト剤(z)	10
第4層 中間層	石灰処理ゼラチン	240
	硬膜剤(ac)	250
第3層 溶剤層	石灰処理ゼラチン	4890
	ハロゲン化銀溶剤(ah)	5770
第2層 中間層	石灰処理ゼラチン	370
	硬膜剤(ac)	500
第1層 下塗り層	石灰処理ゼラチン	247
	水溶性ポリマー(y)	12
	界面活性剤(r)	14
	硬膜剤(ac)	178
透明支持体(63μm)		

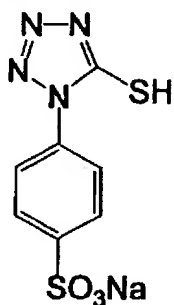
【0 2 1 6】

【化 3 4】

水溶性ポリマー (y) κ -カラギーナン

水溶性ポリマー (w) スミカゲル L-5 H (住友化学 (株) 製)

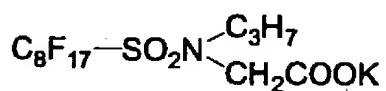
添加剤 (x)



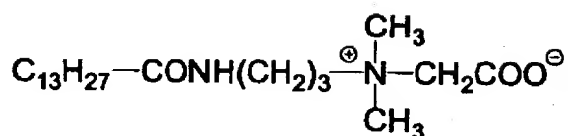
マット剤 (z)

SYLOID 79 (富士ヴィソン製)

界面活性剤 (a a)



界面活性剤 (a b)



硬膜剤 (a c)



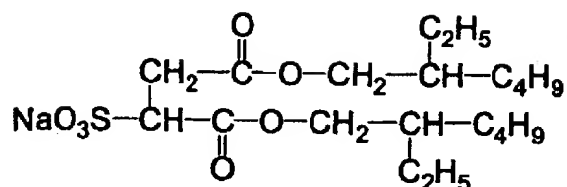
水溶性ポリマー (a d) デキストラン (分子量 7 万)

水溶性ポリマー (a e) MPポリマー MP102 (クラレ (株) 製)

【0 2 1 7】

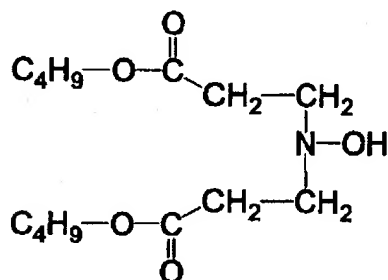
【化 35】

界面活性剤 (r)

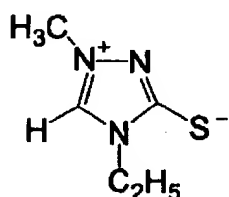


高沸点溶媒 (af) 塩パラ 40 (味の素 (株) 製)

添加剤 (ag)



ハロゲン化銀溶剤 (ah)



【0218】

まず、感光材料試料 104 から試料片を切り出し、35mm一眼レフカメラに装填し、マクベス社製カラーチャートを写真昼光（色温度約 5500 K）照明下で 1/100 秒のシャッタースピードで撮影した。撮影後の試料片を、富士写真フイルム株式会社製のカラーネガティブフイルム用現像処理ステップである CN-16 標準処理で現像処理を行った。処理後の試料片を、富士写真フイルム株式会社製のデジタルミニラボ、フロンティア 350 の入力機（カラーキャナ）S

P1500を用いて読み取り、標準ネガーポジ変換処理を行い、撮影被写体のRGB画像データを得た。得られた画像情報のグレイステップ部分を用いて、画像濃度とそれに対応するノイズを求めS/N比とした。これは18%グレイに相当するパッチの画像について各画素の変動の標準偏差を平均濃度値に対する比で表したものである。

【0219】

次に、同じ試料104から切り出した試料片を同様に露光した後、下記処方
の白黒現像処理液20℃、4分の現像を行い、その後、酢酸（3%）で停止処理（
30秒）を施し、水洗の後乾燥して銀画像の記録された試料を得た。

（白黒現像液組成）

メトール	2 g
無水亜硫酸ナトリウム	50 g
ハイドロキノン	4 g
無水炭酸ナトリウム	6 g
臭化カリウム	0.75 g
水を加えた総量	1000 ml

白黒現像処理後の試料104の青色光を記録した部分では、現像後、支持体より遠い試料面から観察した方が支持体の裏面から観察したよりも黒化の程度が大きく、赤色光を記録した部分では、逆に支持体の裏面から観察した方が、より黒化の程度が大きかった。

【0220】

この処理後の試料片を用い、図1に示した装置と同様のフィルムスキャナ、画像処理装置、及びプリンタ部を有する装置を用いて、試料の表面側（乳剤面側）と、裏面側（支持体面側）のそれぞれの反射濃度と透過濃度の3種を、図13の分光分布を持つ極大波長950nmの赤外光を光源にして読み取り、画像情報Fr（表面反射）Br（裏面反射）およびT（透過）の3種の情報を得た。得られた情報を、既に試料104を用いて得たカラー画像情報とできるだけRGB信号値が等しくなるように、下記式に従って3×10のマトリクス係数（a₁₀～a₃₉）を最小自乗法で決定し、カラー情報に変換し、R'、G' およびB' 濃度情報

を得た。この画像情報についてもグレイステップ部分を用いて、画像濃度とそれに対応するノイズを求めS/N比とした。

【0 2 2 1】

【数5】

$$\begin{aligned} R' = & a_{10} * B_r + a_{11} * T + a_{12} * F_r \\ & + a_{13} * B_r * B_r + a_{14} * T * T + a_{15} * F_r * F_r \\ & + a_{16} * B_r * T + a_{17} * T * F_r + a_{18} * F_r * B_r + a_{19} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} G' = & a_{20} * B_r + a_{21} * T + a_{22} * F_r \\ & + a_{23} * B_r * B_r + a_{24} * T * T + a_{25} * F_r * F_r \\ & + a_{26} * B_r * T + a_{27} * T * F_r + a_{28} * F_r * B_r + a_{29} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B' = & a_{30} * B_r + a_{31} * T + a_{32} * F_r \\ & + a_{33} * B_r * B_r + a_{34} * T * T + a_{35} * F_r * F_r \\ & + a_{36} * B_r * T + a_{37} * T * F_r + a_{38} * F_r * B_r + a_{39} \end{aligned}$$

【0 2 2 2】

これらの結果を表8にまとめた。表8に示すように、カラー画像を再現することができたが、そのS/N比は著しく低かった。

【0 2 2 3】

【表8】

試料104

	S/N比
CN-16カラー現像	0.25
B/W現像	0.64

【0 2 2 4】

次に、多層感光材料試料 1 0 3 を用いて同様の試験を行った。結果を以下の表 9 にまとめたが、試料 1 0 4 を用いた結果と同様であった。

【0 2 2 5】

【表 9】

試料 1 0 3

	S/N比
CN-16カラー現像	0.23
B/W現像	0.63

【0 2 2 6】

これらの試料 1 0 4 および試料 1 0 3 を用いて、白黒現像時の現像条件を変え、現像温度を 6 0 °C、処理時間を 4 0 秒で行った以外は、先の手順に従ってカラー画像情報を求めた。結果を以下の表 1 0 に示すが、現像温度を 6 0 °C にした場合には、明らかに S/N 比が向上していることが分かる。

【0 2 2 7】

【表 1 0】

	試料 1 0 4	試料 1 0 3
	S/N比	S/N比
B/W現像(60°C)	0.41	0.42

【0 2 2 8】

まず、試料 1 0 1 を用いて試験を行った。試料 1 0 4 を用いた先の実験と同様の条件でマクベス社製カラーチャートを撮影した後、撮影後の試料片を、富士写

真フィルム株式会社製のCN-16標準処理で現像処理を行った。結果は、試料104をCN-16標準処理で現像処理したときと同様にネガ型の捕色効果が得られ、カラスキャナで変換することで同様のカラー画像を再現することができた。得られたカラー画像のグレイステップ部分を用いて、画像濃度とそれに対応するノイズを求めS/N比とした。

【0229】

次に、同じ条件で撮影した試料を、先に示した白黒現像処理液で20℃、4分の現像を行い、その後、酢酸（3%）で停止処理（30秒）を施し、水洗の後乾燥して銀画像の記録された試料を得た。処理後の試料片を用い、試料104の場合と同様の方法を用いて画像を読み取り、画像情報Fr（表面反射）Br（裏面反射）およびT（透過）の3種の情報を得た。得られた情報を、必要に応じて線形変換した後、試料104を用いて得たカラー画像情報とできるだけRGB信号値が等しくなるように、 3×10 のマトリクス係数を最小自乗法で決定してカラー情報に変換し、R'、G' およびB' 濃度情報を得た。こうして得た画像情報は、銀画像を用いたにも拘らず、カラー画像を再現した。この画像情報についてもグレイステップ部分を用いて、画像濃度とそれに対応するノイズを求めS/N比とした。

【0230】

続いて、同じ試料101を用いて、白黒現像時の現像条件を変え、現像温度を60℃、処理時間を40秒で行い、先の手順に従ってカラー画像情報とそれに対応するノイズとを求めS/N比とした。

【0231】

さらに、同じ試料101を同条件で撮影後、露光後の感光材料の表面に40℃の温水を 20 ml/m^2 付与し、処理材料P-1と互いの膜面同士を重ね合わせた後、ヒートドラムを用いて83℃で17秒間熱現像した。処理材料を剥がした感光材料の試料片には露光に対応した色素画像と銀画像とが共に形成されていた。

【0232】

この試料を用いて、試料104の場合と同様の方法を用いて画像を読み取り、

画像情報 F_r (表面反射) B_r (裏面反射) および T (透過) の 3 種の情報を得た。得られた情報を、上記と同様に、既に試料 1 0 4 を用いて得たカラー画像情報とできるだけ RGB 信号値が等しくなるように、 3×10 のマトリクス係数を最小自乗法で決定し、カラー情報に変換し、 R' 、 G' および B' 濃度情報を得た。この画像情報についてもグレイステップ部分を用いて、画像濃度とそれに対応するノイズを求め S/N 比とした。

【 0 2 3 3 】

さらに、試料 1 0 2 を同じ条件で撮影し、先に示した白黒現像処理液で 20°C 、4 分の現像を行い、その後、酢酸 (3 %) で停止処理 (30 秒) を施し、水洗の後乾燥して銀画像の記録された試料を得た。処理後の試料片を用い、試料 1 0 4 の場合と同様の方法を用いて画像を読み取り、画像情報 F_r (表面反射) B_r (裏面反射) および T (透過) の 3 種の情報を得た。得られた情報を、上記と同様に、既に試料 1 0 4 を用いて得たカラー画像情報とできるだけ RGB 信号値が等しくなるように、 3×10 のマトリクス係数を最小自乗法で決定し、カラー情報に変換し、 R' 、 G' および B' 濃度情報を得た。この画像情報についてもグレイステップ部分を用いて、画像濃度とそれに対応するノイズを求め S/N 比とした。

【 0 2 3 4 】

続いて、同じ試料 1 0 2 を用いて、白黒現像時の現像条件を変え、現像温度を 60°C 、処理時間を 40 秒で行い、先の手順に従ってカラー画像情報とそれに対応するノイズとを求め S/N 比とした。

【 0 2 3 5 】

さらに、同じ試料 1 0 2 を同条件で撮影後、露光後の感光材料の表面に 40°C の温水を 20 ml/m^2 付与し、処理材料 P-1 と互いの膜面同士を重ね合わせた後、ヒートドラムを用いて 83°C で 17 秒間熱現像した。処理材料を剥がした感光材料の試料片には露光に対応した銀画像が形成されていた。

【 0 2 3 6 】

この試料を用いて、試料 1 0 4 の場合と同様の方法を用いて画像を読み取り、画像情報 F_r (表面反射) B_r (裏面反射) および T (透過) の 3 種の情報を得

た。得られた情報を、上記と同様に、既に試料 1 0 4 を用いて得たカラー画像情報とできるだけ RGB 信号値が等しくなるように、 $3 \times 1 0$ のマトリクス係数を最小自乗法で決定し、カラー情報に変換し、 R' 、 G' および B' 濃度情報を得た。この画像情報についてもグレイステップ部分を用いて、画像濃度とそれに対応するノイズを求め S/N 比とした。

【0 2 3 7】

結果を表 1 1 にまとめた。

【0 2 3 8】

【表 1 1】

	試料 101	試料 102
	S/N 比	S/N 比
CN-16 カラー現像	0.24	—
B/W 現像 (20°C 4分)	0.62	0.58
B/W 現像 (60°C 40秒)	0.38	0.34
貼り合せ現像 (83°C 17秒)	0.29	0.26

【0 2 3 9】

結果から、内蔵現像主薬を用いて少量の水の存在下に塩基プレカーサを含有する処理材料と貼り合わせ、83°C で加熱することにより現像処理した場合には、現像液を感光材料の外部から供給したときに比べ、さらに S/N 比が向上することが明らかである。

【0 2 4 0】

(実施例 2)

実施例 1 で作成した試料 1 0 1 を用いて、カメラに装填し、マネキンおよびマクベスチャートを配置した標準被写体を撮影した。このときの露光は、感度 ISO 800 のノーマル条件と、4 絞りオーバーとなる条件の 2 条件で行った。撮影

後の試料を白黒現像処理液を用いて、20℃で現像処理を行い、実施例1と同様に現像銀画像を読み取った。ただし、読み取りは現像処理を始めて、1分、2分、4分の各時点で行えるようにスキャナを配置して行った。

【0241】

得られた各時点の画像情報Fr（表面反射）Br（裏面反射）およびT（透過）を用いて、実施例と同様にカラー画像を再現させたが、4分の時点で読み取ったデータだけを用いてカラー画像を再現させたものと、2分の時点の画像濃度を3段階に区分し、ネガ濃度の最も濃い部分は1分現像時のデータ、ネガ濃度の最も薄い部分は4分現像時のデータの比率が高くなるように重み付けを行い、合成を行ったもの、の2種類を作成した。

【0242】

次に、同じく試料101を用いて、同様の標準被写体を撮影し、白黒現像時の現像条件を変えて、60℃で現像処理を行い、現像銀画像を読み取った。ただし、読み取りは現像処理を始めて、10秒、20秒、40秒の各時点で行えるようにスキャナを配置して行った。

【0243】

得られた各時点の画像情報Fr（表面反射）Br（裏面反射）およびT（透過）を用いて、実施例と同様にカラー画像を再現させたが、40秒の時点で読み取ったデータだけを用いてカラー画像を再現させたものと、20秒の時点の画像濃度を3段階に区分し、ネガ濃度の最も濃い部分は10秒現像時のデータ、ネガ濃度の最も薄い部分は40秒現像時のデータの比率が高くなるように重み付けを行い、合成を行ったもの、の2種類を作成した。

【0244】

得られた結果を比較すると、現像液の種類の違ういずれの場合においても、最終段階で読み取ったデータのみを用いて再現させた画像よりも、3段階のデータを重み付けして合成した画像の方が、特にオーバー露光でのS/N比と階調再現に優れていたが、60℃で現像した後者の画像の方が、S/N比に優れ、良好な画像を得ることができた。

【0245】

【発明の効果】

本発明の画像読み取り方法及びカラー画像形成方法によれば、露光後のカラー写真感光材料を現像して得られた銀画像を読み取り、銀画像情報からカラー画像を形成するカラー画像形成する際に、読み取りに適した銀画像を形成して銀画像を読み取るので、高感度カラー画像を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

- 【図 1】 本実施形態に係る画像処理システムの全体構成図である。
- 【図 2】 APS フィルムの平面図である。
- 【図 3】 135 フィルムの平面図である。
- 【図 4】 基準露光部の概略構成図である。
- 【図 5】 LED 基板の平面図である。
- 【図 6】 APS フィルムの基準露光領域を示す図である。
- 【図 7】 基準露光部の他の例を示す概略構成図である。
- 【図 8】 現像部の概略構成図である。
- 【図 9】 噴射タンクの斜視図である。
- 【図 10】 噴射タンクの底面図である
- 【図 11】 フィルムスキャナの概略構成図である。
- 【図 12】 (A) は照明ユニットの底面図、(B) は照明ユニットの側面図である。
- 【図 13】 照射光の波長を示す線図である。
- 【図 14】 (A) は明補正用 ND フィルタの平面図、(B) は明補正用反射板の平面図である
- 【図 15】 IR 光を用いた画像の読み取りについて説明するための図である。
- 【図 16】 DX コードを示す図である
- 【図 17】 画像の読み取りタイミングを示すタイミングチャートである。
- 【図 18】 画素ずらしユニットの概略構成図である
- 【図 19】 画像処理部の概略構成図である。
- 【図 20】 現像部の他の構成を示す概略構成図である。

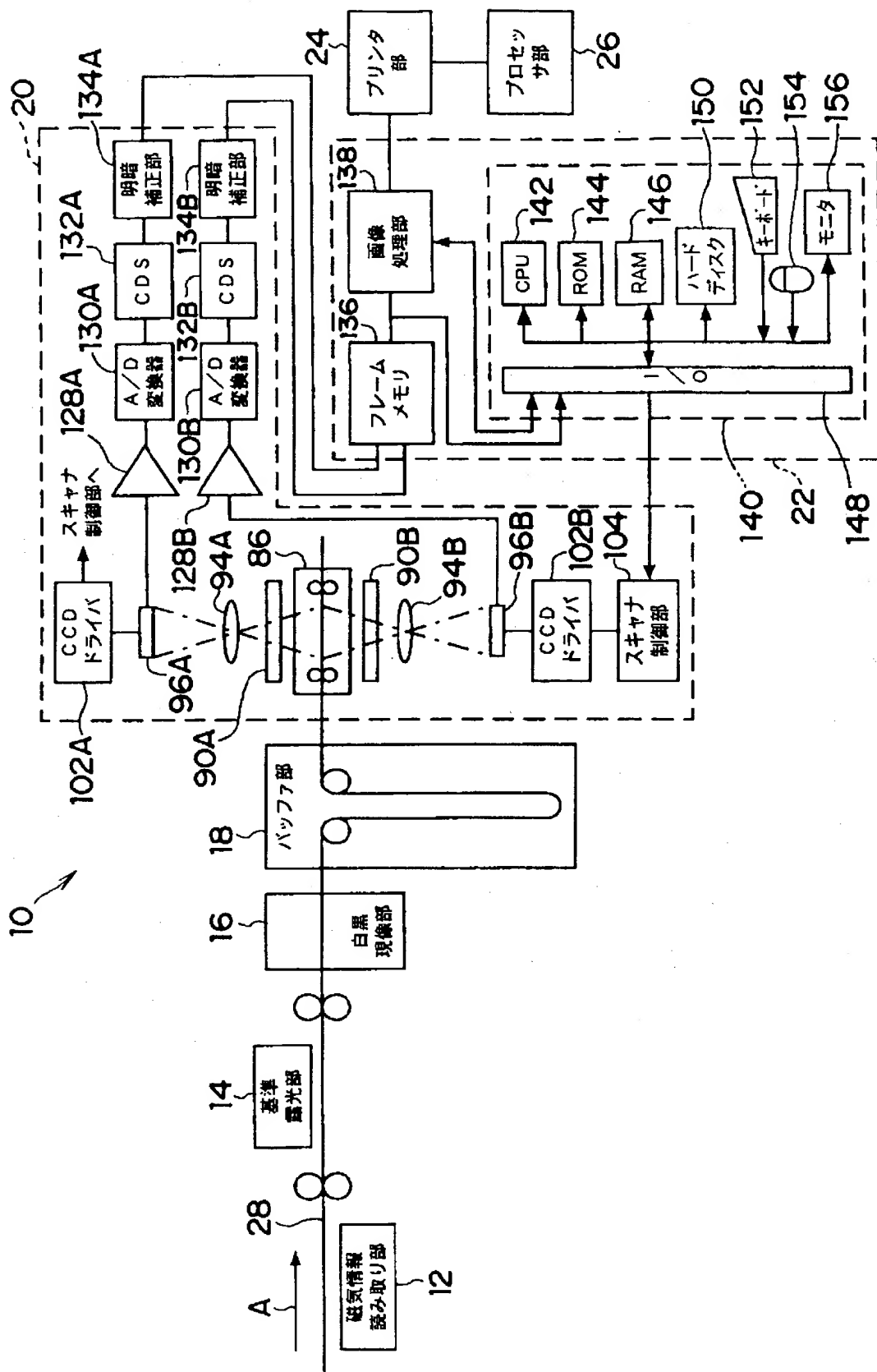
【符号の説明】

- 1 0 画像処理システム
- 1 2 磁気情報読み取り部（入力手段）
- 1 4 基準露光部（露光手段）
- 1 6 白黒現像部
- 1 8 バッファ部
- 2 0 フィルムスキャナ
- 2 2 画像処理装置
- 2 4 プリンタ部
- 2 6 プロセッサ部
- 9 0 照明ユニット
- 9 4 結像レンズ
- 9 6 エリアＣＣＤ（読み取りセンサ）
- 1 3 4 明暗補正部
- 1 3 6 フレームメモリ
- 1 3 8 画像処理部（画像処理手段）
- 1 4 0 制御部（演算手段）
- 1 5 0 ハードディスク（記憶手段）
- 1 5 8、1 6 2 L U T（補正手段）
- 1 6 0 M T X回路（補正手段）

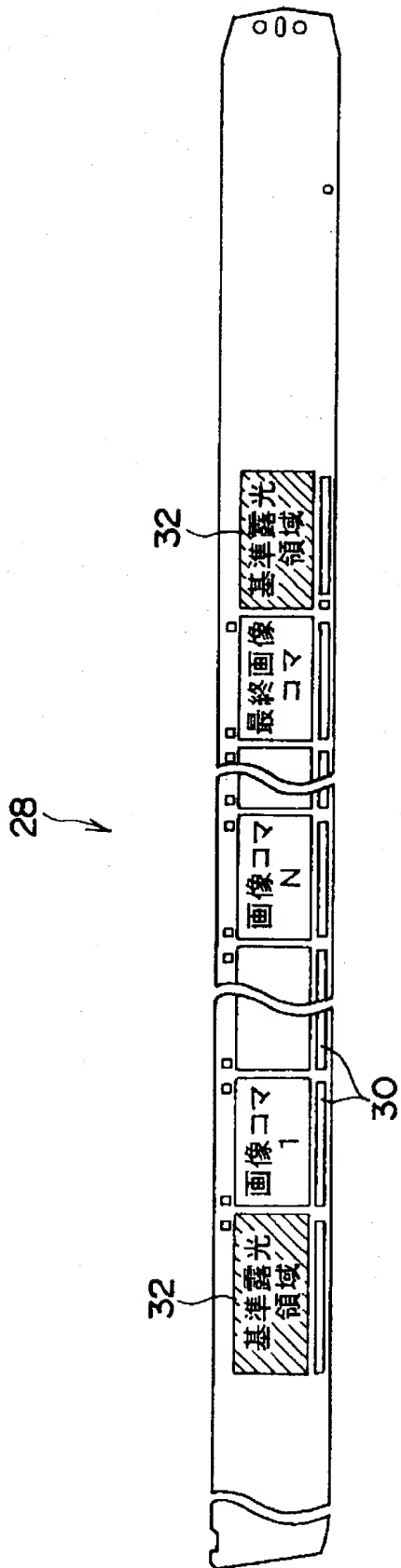
【書類名】

図面

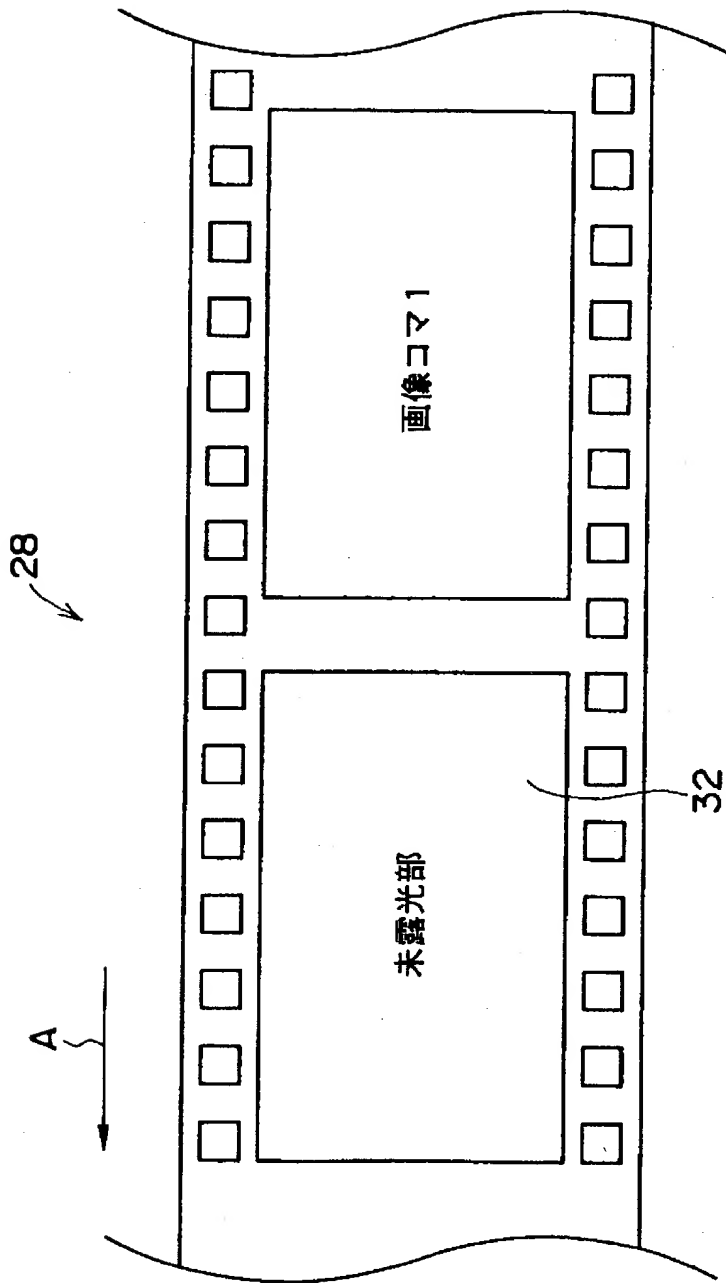
【図 1】



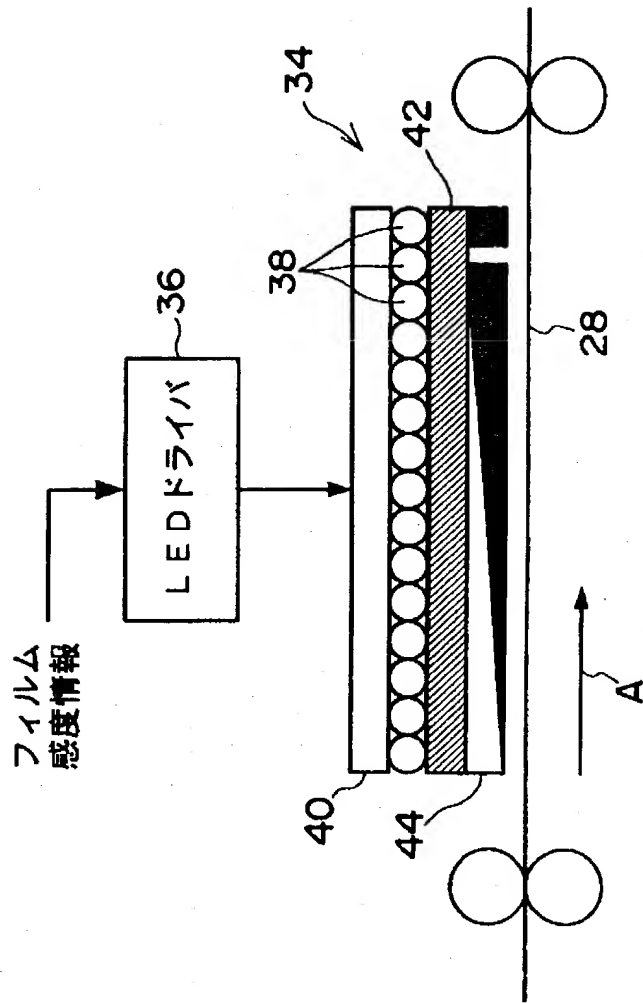
【図 2】



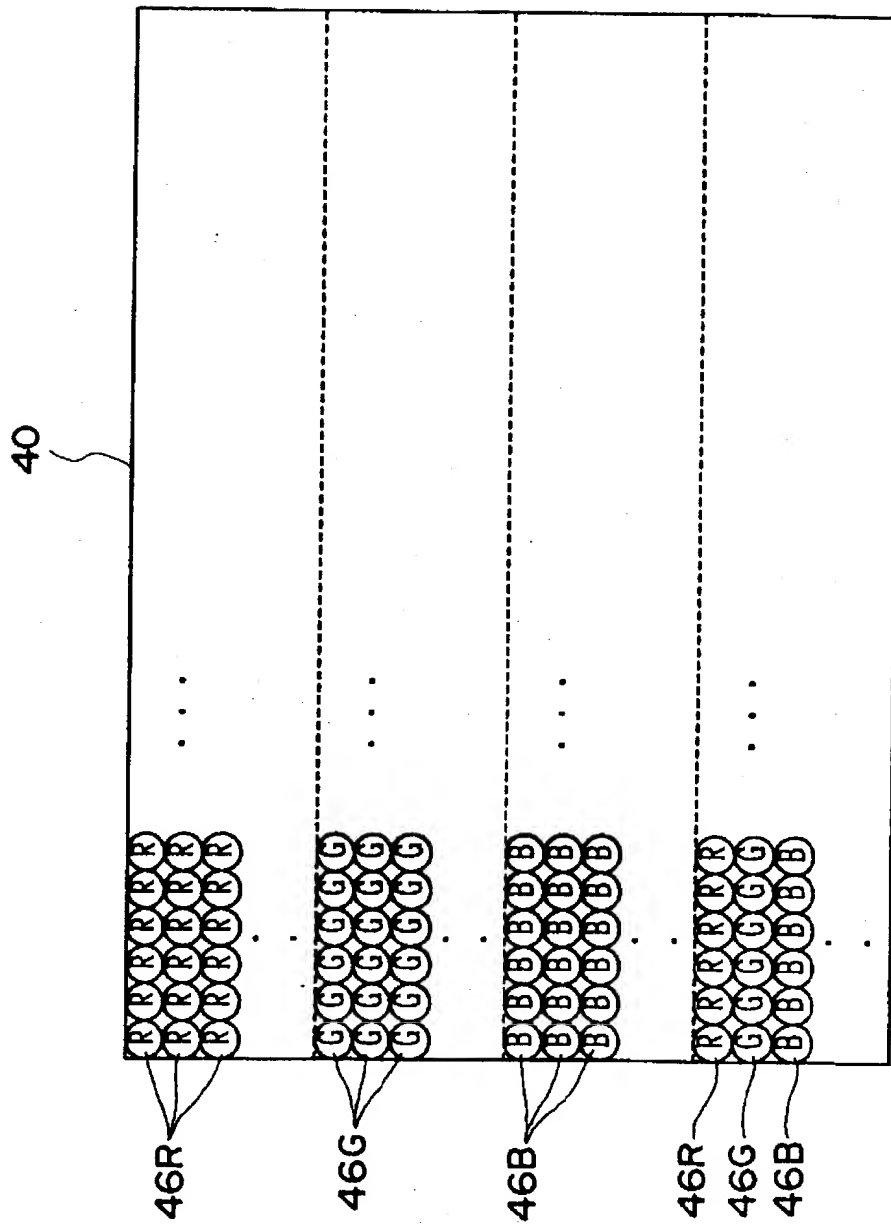
【図 3】



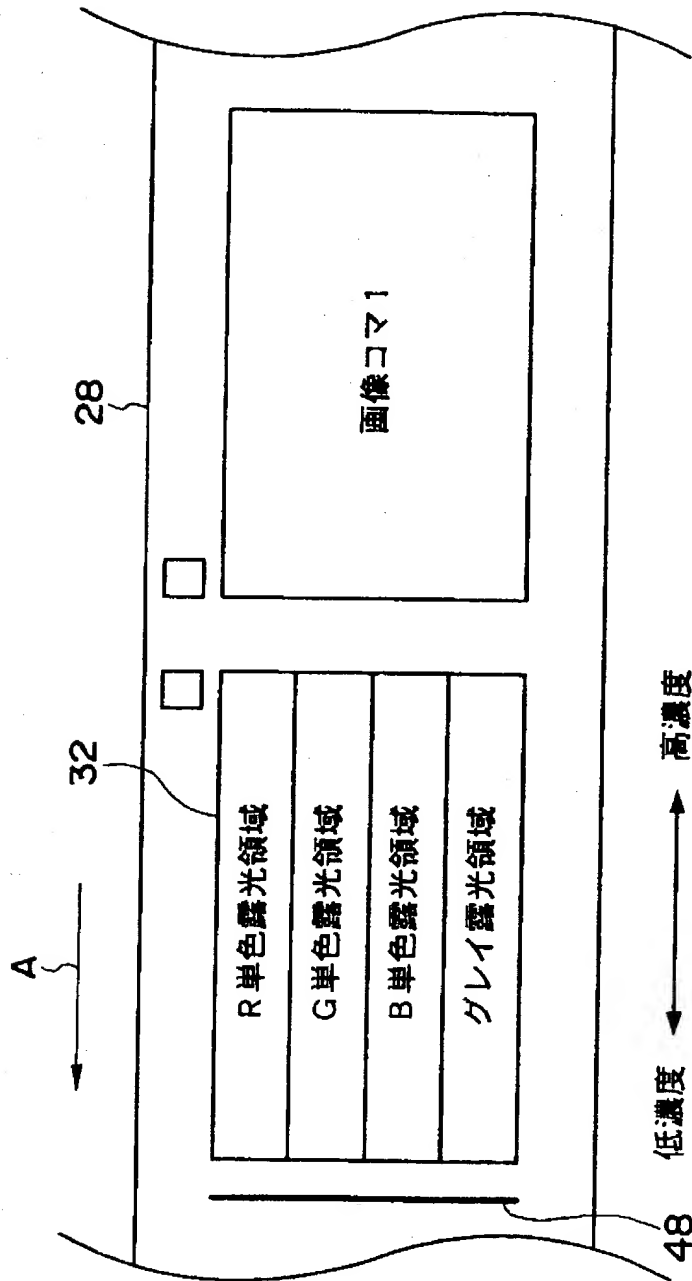
【図 4】



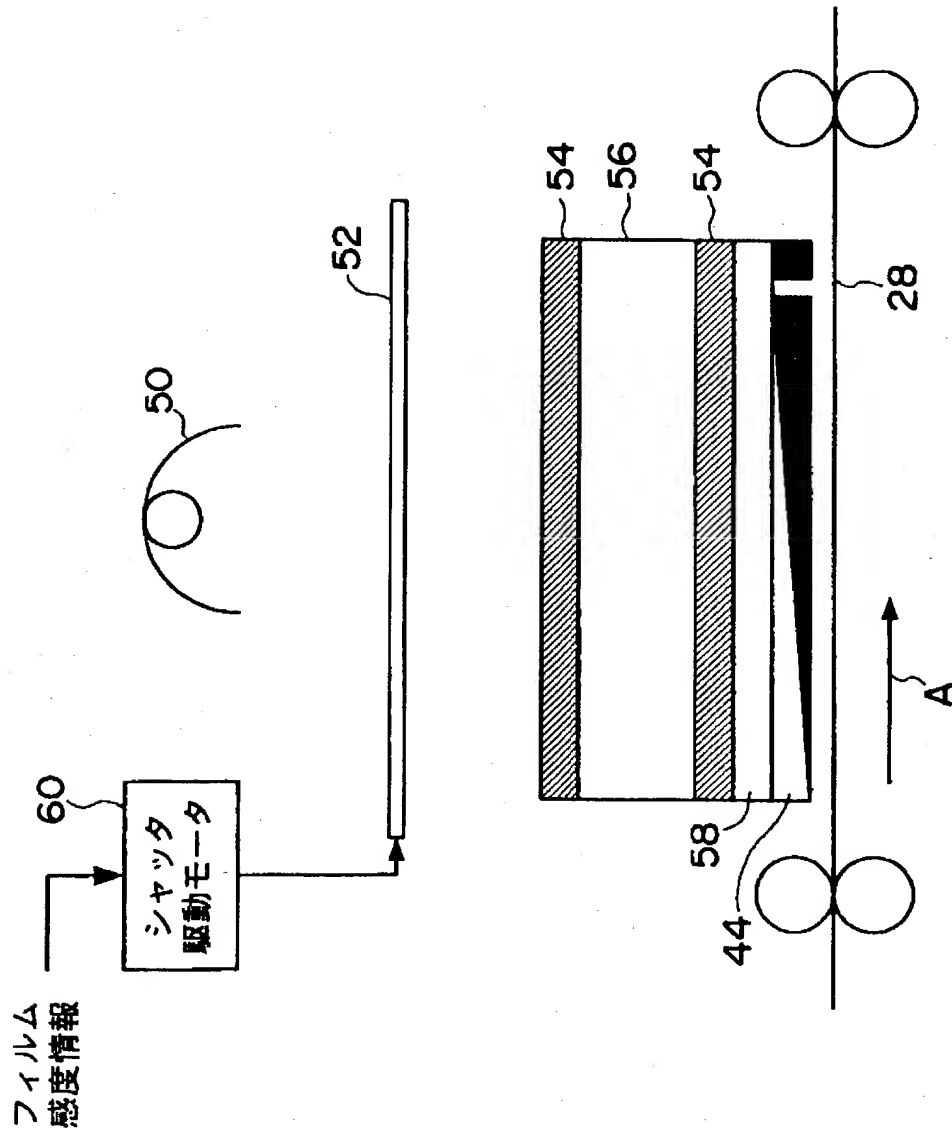
【図 5】



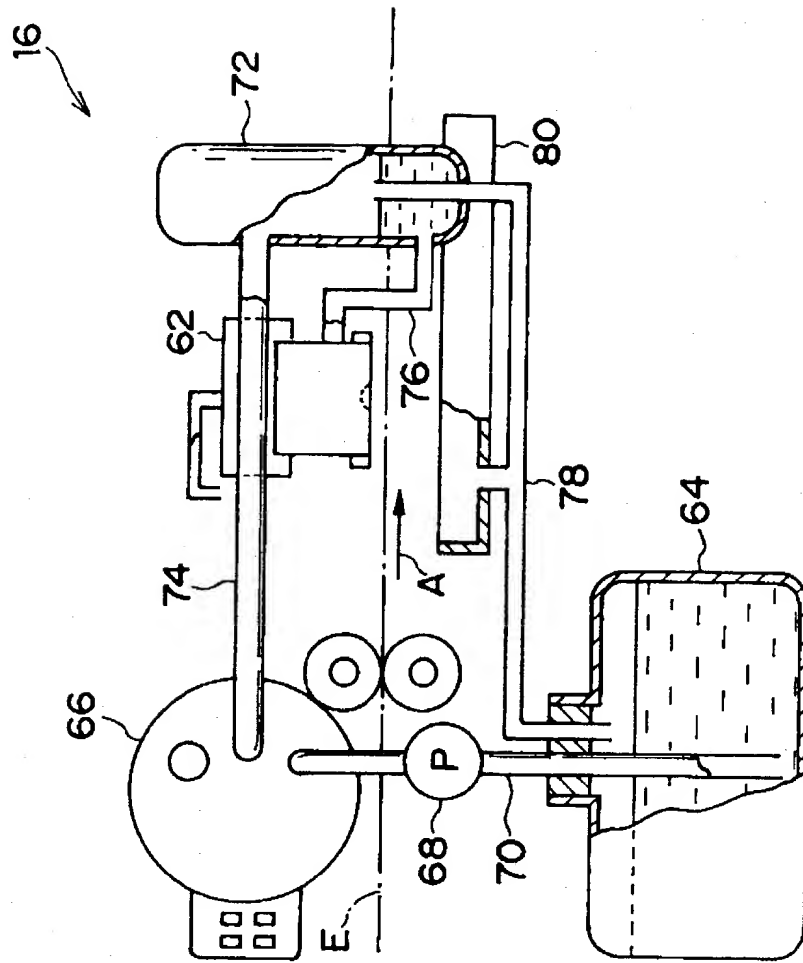
【図 6】



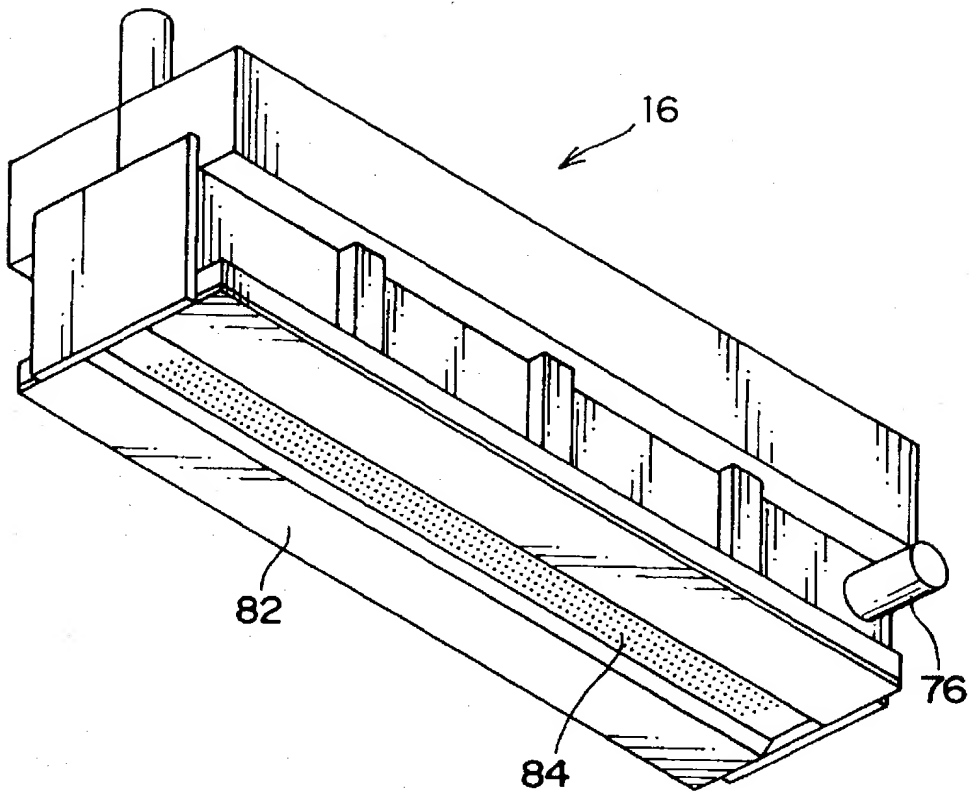
【図 7】



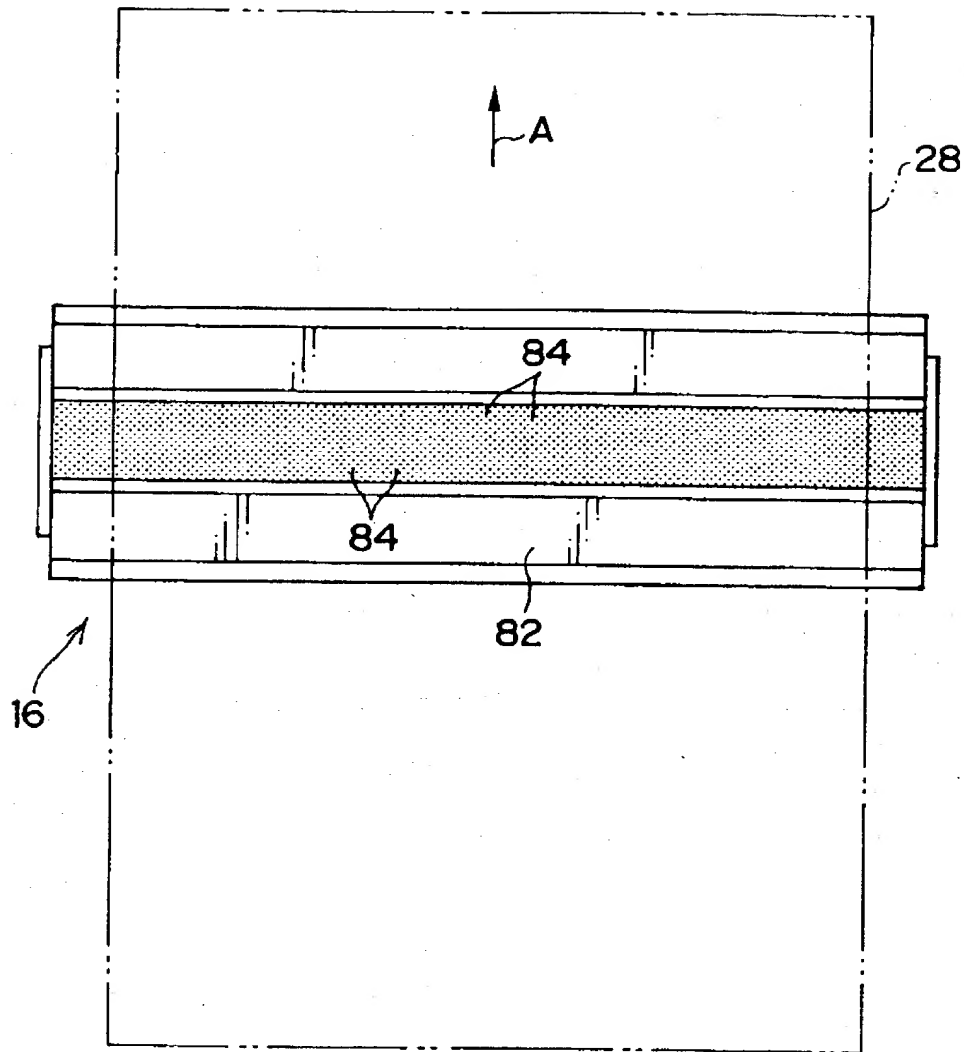
【図 8】



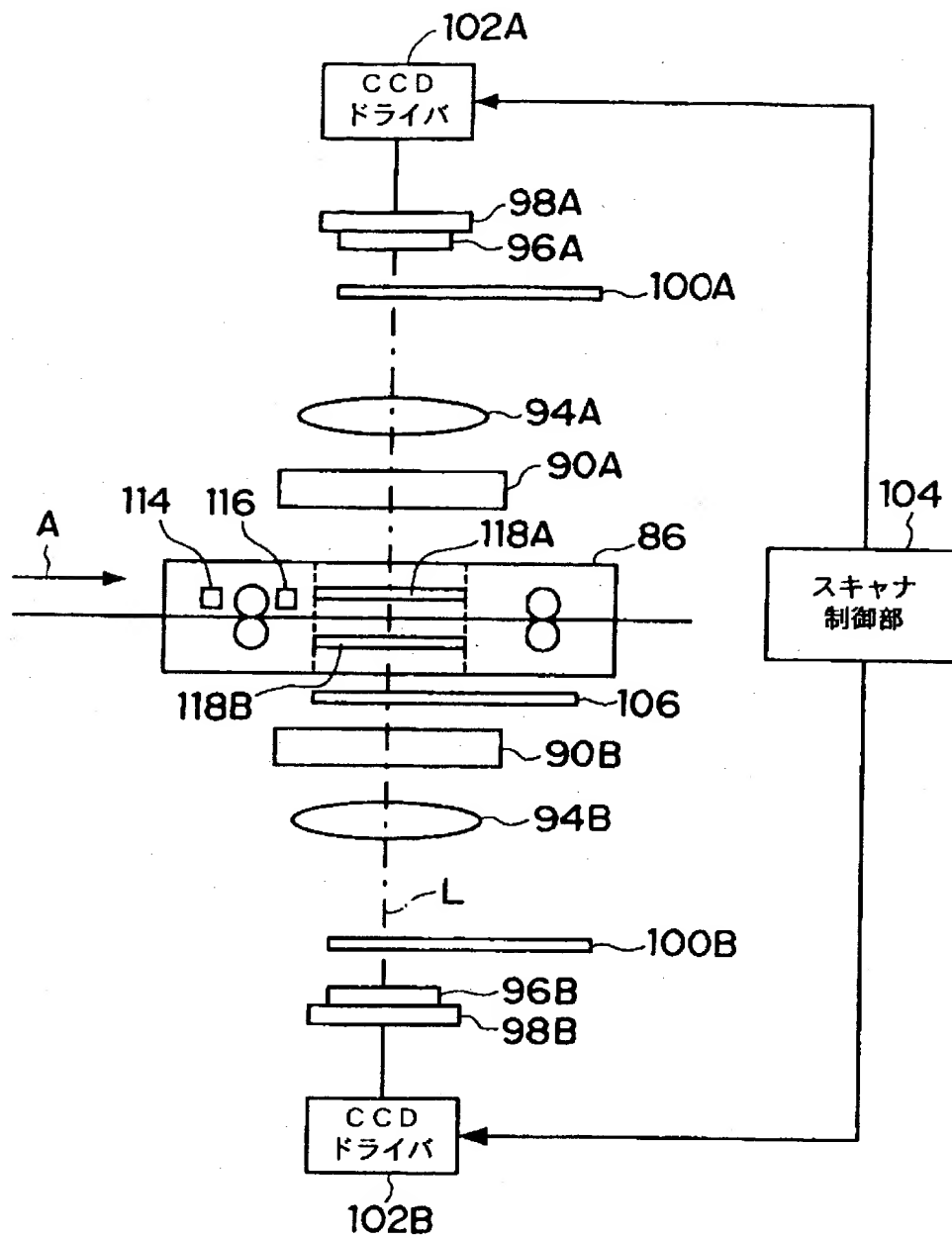
【図9】



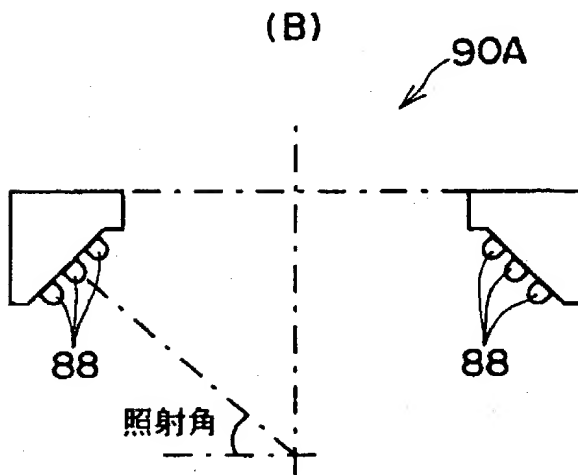
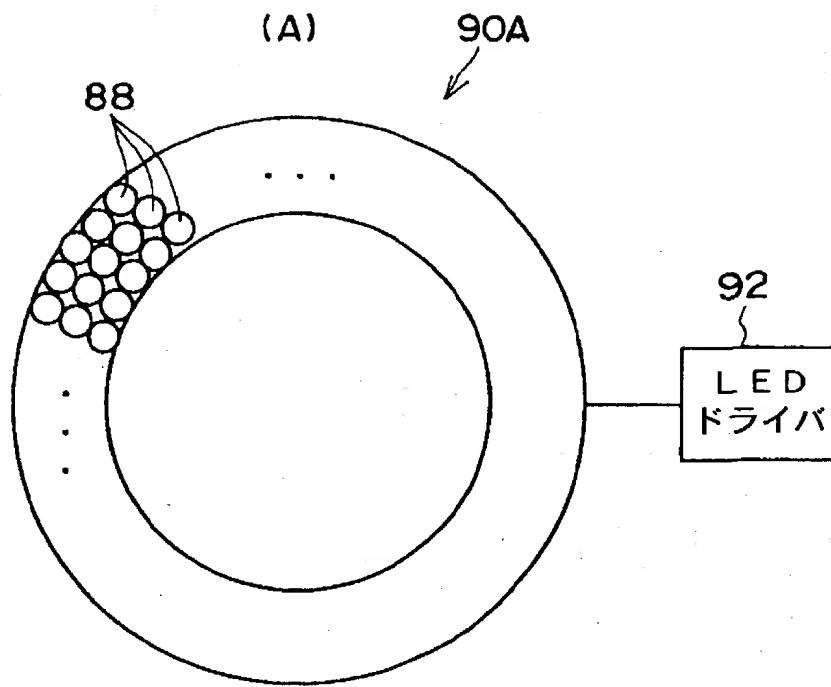
【図 1 0】



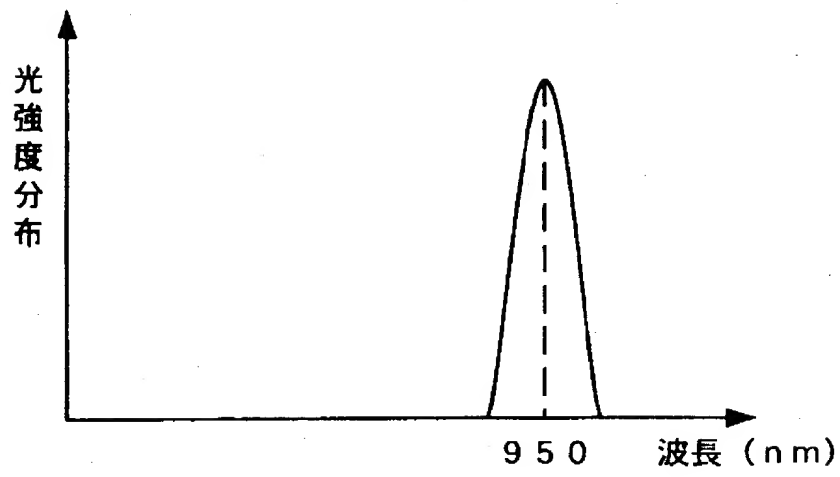
【図 1 1】



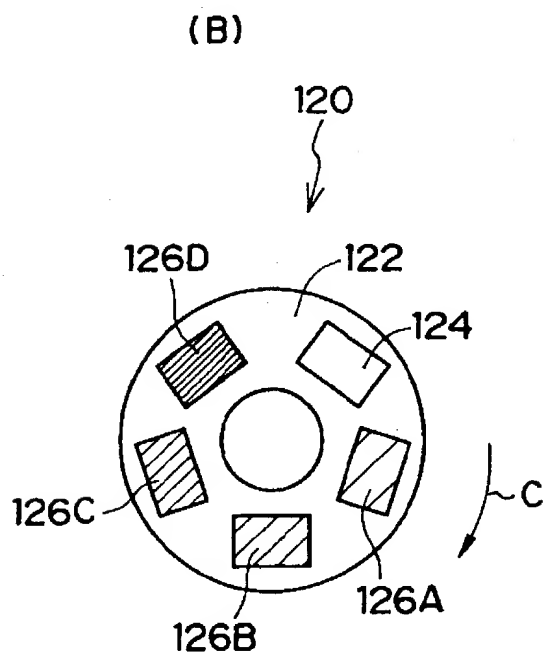
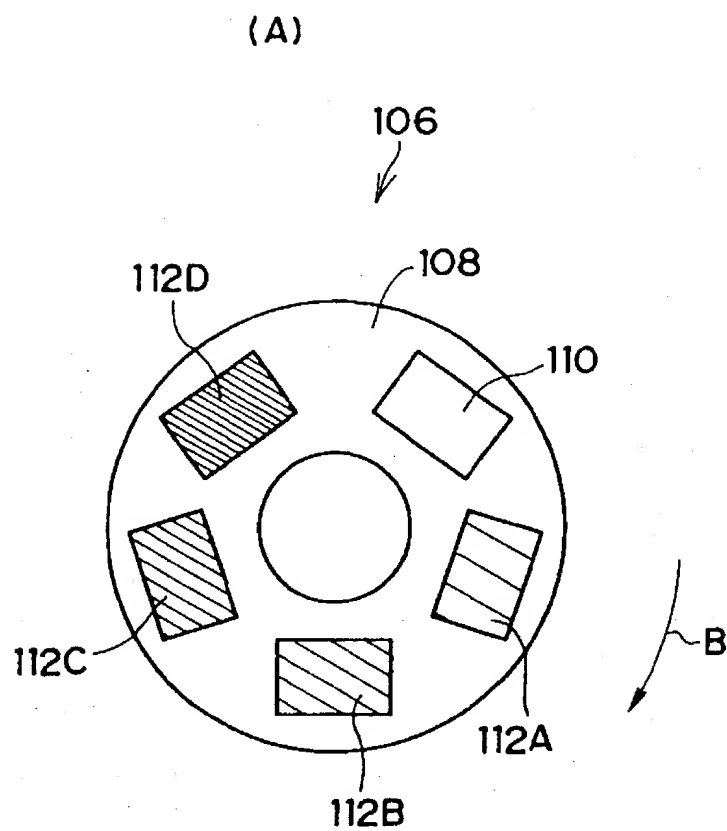
【図 1 2】



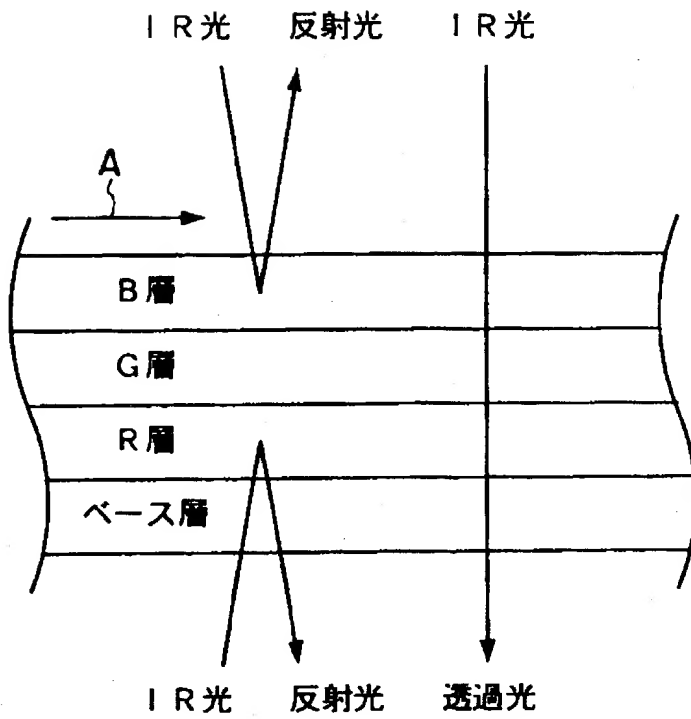
【図 1 3】



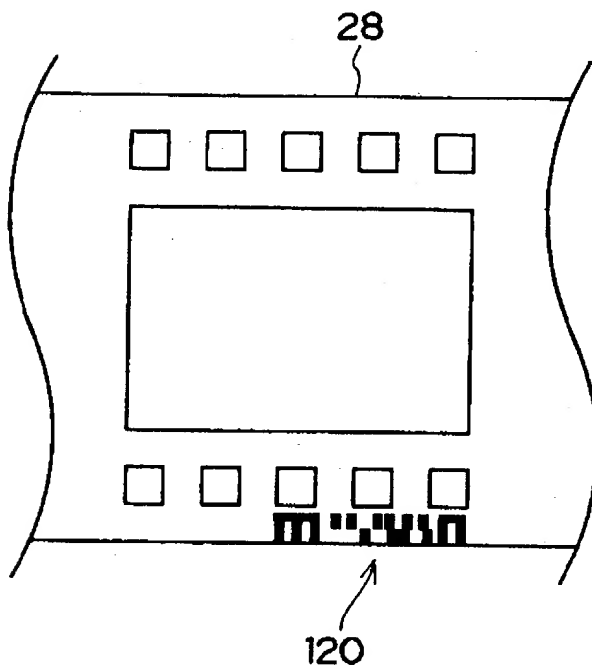
【図 1 4】



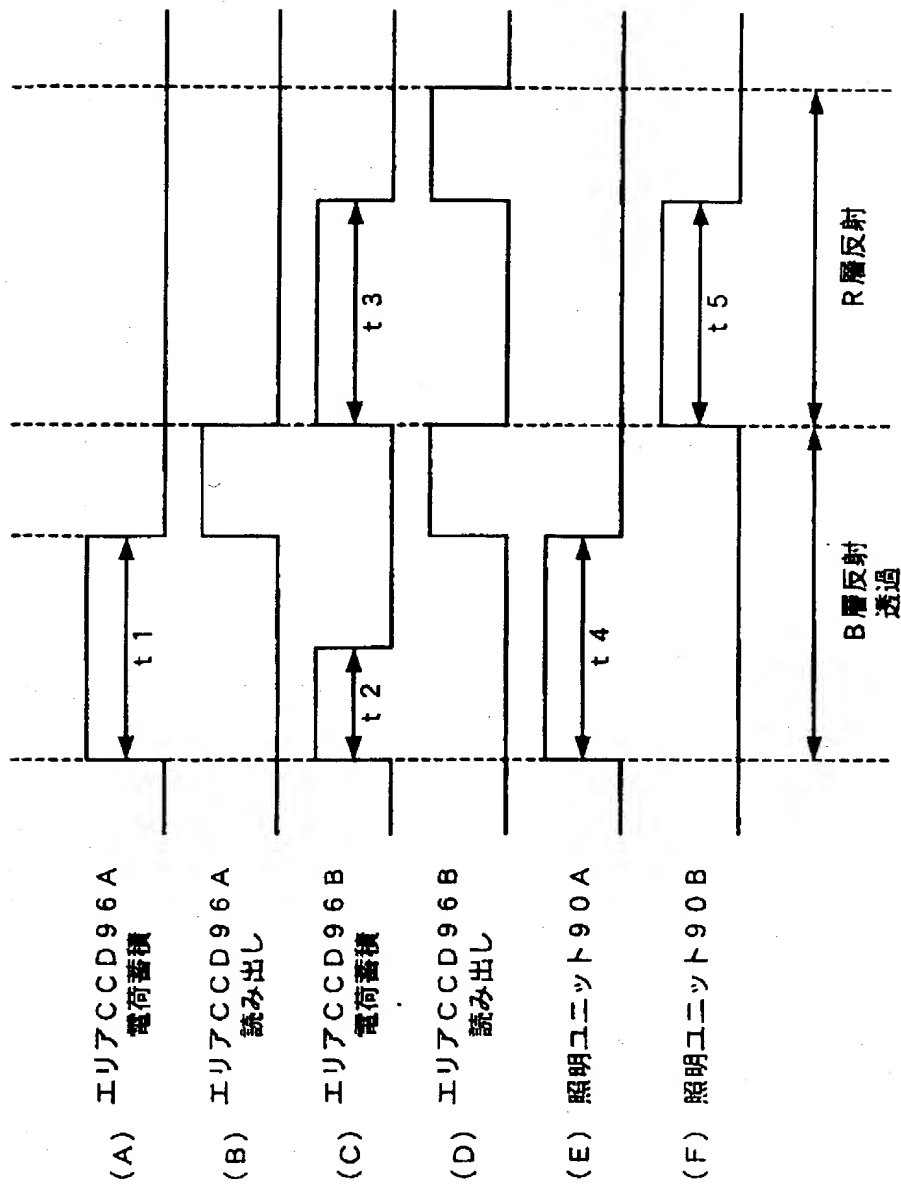
【図 1 5】



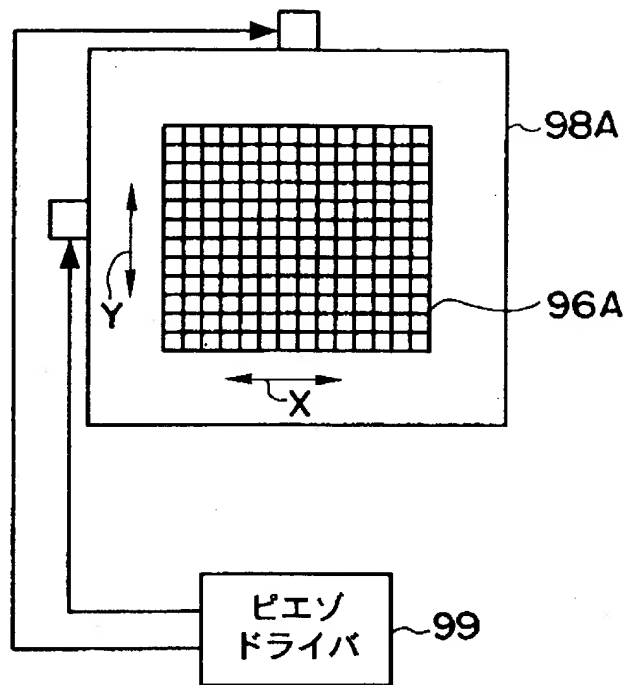
【図 1 6】



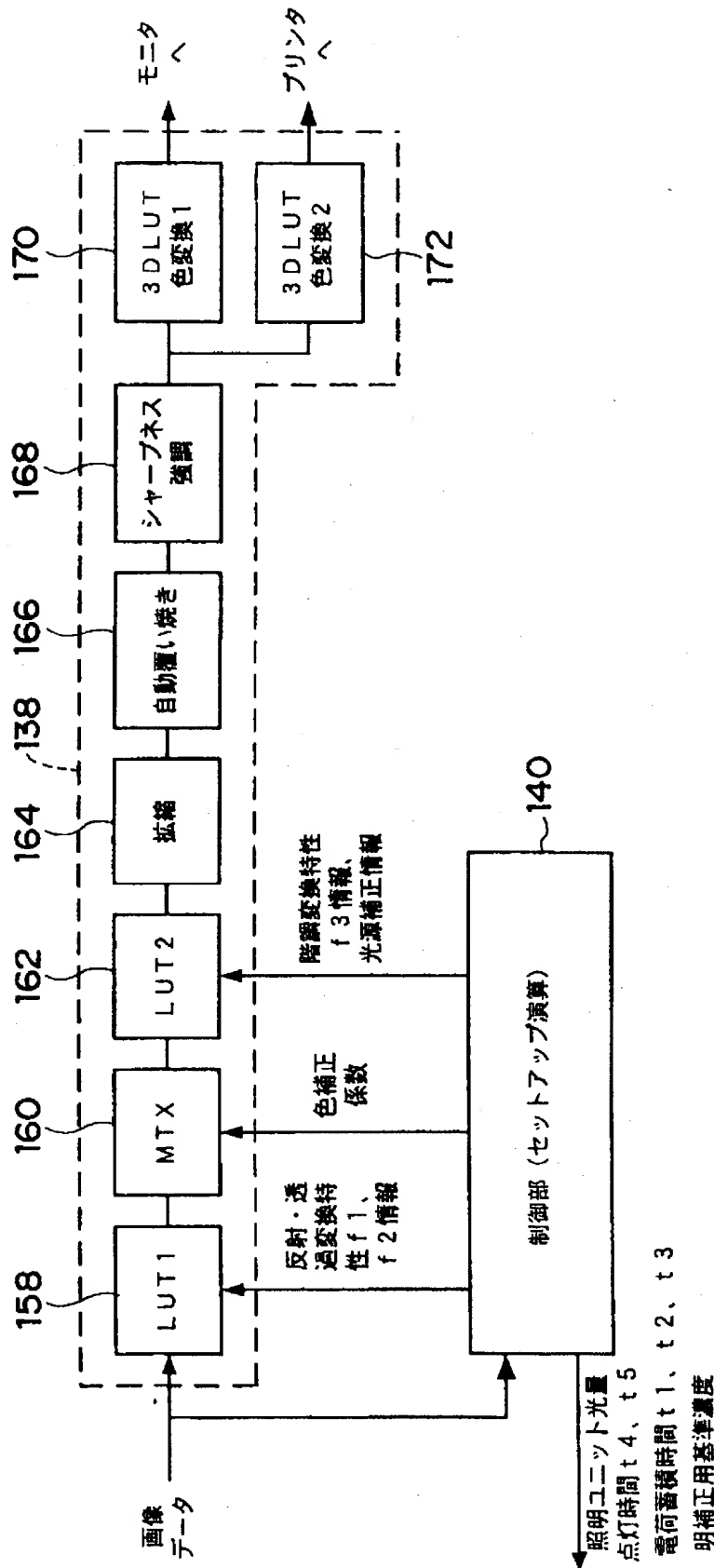
【図 1 7】



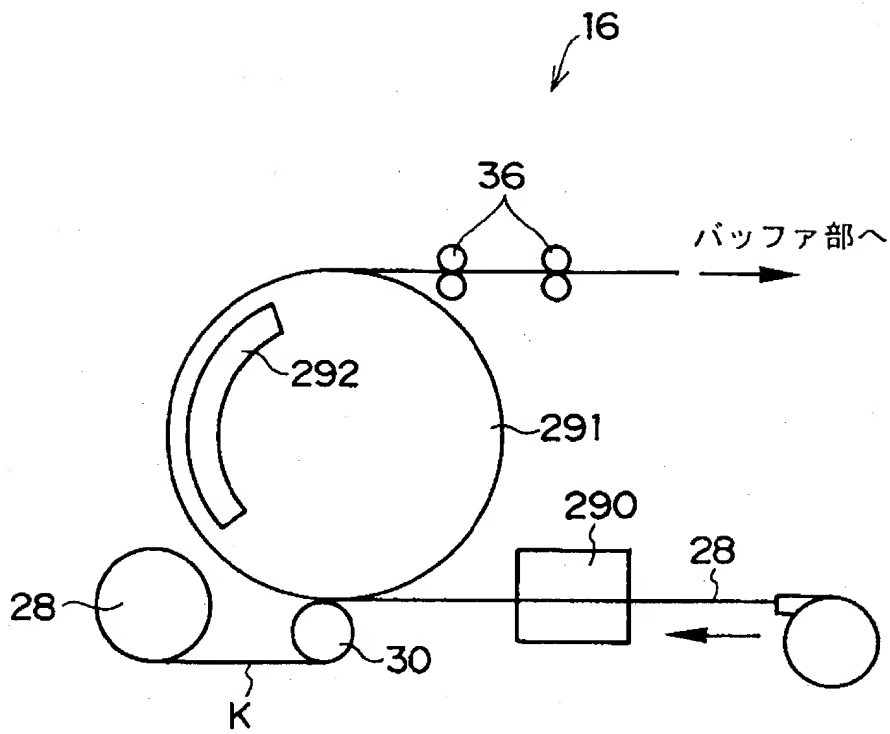
【図 1 8】



【図 1 9】



【図 2 0】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 露光後のカラー写真感光材料を現像して得られた銀画像を読み取り、銀画像情報からカラー画像を形成するカラー画像形成する際に、読み取りに適した銀画像を形成して銀画像を読み取り、高感度カラー画像を得ることができる画像読み取り方法およびカラー画像形成方法を提供する。

【解決手段】 透光性の支持体上に青感光性、緑感光性、及び赤感光性の感光性ハロゲン化銀乳剤を含有する少なくとも3種の写真感光性層を有するカラー写真感光材料を露光し、露光後のカラー写真感光材料を50℃以上の処理温度で銀画像が生じるように処理した後、実質的に銀画像を読み取る。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名 富士写真フイルム株式会社